N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

AO 6870

THÈSE présentée
pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par Monsieur MARTIN ROBERT

Sujet de la Thèse : ÉTUDES SUR LA RÉACTION DE FRIES

soutenue le 20 Mars 1972

devant la Commission d'examen composée de :

— M. KIRRMANN Président
— M. COUSSEMANT Examinateur
— M. DENIVELLE Examinateur

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 6870

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Monsieur MARTIN ROBERT

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : ETUDES SUR LA REACTION DE FRIES

soutenue le 20 mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM.	KIRRMANN	Président
	COUSSEMANT	Examinateurs
	DENIVELLE	

UNIV. LEIDEN BIBL.

A MON EPOUSE

A MA MERE

AVANT-PROPOS

Avant de commencer mon exposé, je tiens à remercier en tout premier lieu Monsieur KIRRMANN, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, directeur du Laboratoire de chimie à l'Ecole normale supérieure jusqu'à octobre 1970 qui, malgré ses nombreuses activités, m'a accueilli parmi ses élèves, me faisant bénéficier de ses précieuses observations et aujourd'hui le très grand honneur de présider ce jury de thèse, honneur auquel je suis très sensible.

Il m'est un autre devoir agréable à remplir, celui de rendre hommage à Monsieur DENIVELLE, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, qui m'a communiqué le goût de la chimie organique et a toujours suivi mes travaux avec bienveillance, me faisant bénéficier de ses bons conseils.

Je remercie Monsieur COUSSEMANT, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu accepter de siéger à ce jury.

Je remercie Monsieur KRAUSZ, chef du département de synthèse organique aux Ets Alcasynthèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude tant pour m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils et de ses grandes connaissances que pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je remercie Monsieur DE SALINS, directeur des Usines Clin-Midy (Massy) et Monsieur DEMAY, mon chef de service, pour les facilités qu'ils m'ont accordées pour la préparation de cette thèse.

Je remercie mes collaborateurs Messieurs BETOUX et COTON pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée, et toute mon équipe d'analyse pour l'amitié qu'elle me témoigne.

Je remercie Messieurs RAVEUX et BRIOT pour leur contribution analytique.

Je remercie Messieurs PERRIN, CALLET et BASSELIER qui m'ont réalisé les spectres RMN.

AVANT-PROPOS

Je remercie également Monsieur DAS, pour une étude de spectrométrie de masse.

Je remercie Monsieur DEMARNE pour tous les fructueux entretiens que nous avons eu ensemble, et pour la chaleur de son accueil.

Je remercie Madame POHLE (bibliothèque Adolf von Baeyer - Francfort sur le Main) qui m'a procuré aimablement les renseignements biographiques sur Monsieur FRIES.

R.M.

BIOGRAPHIE

Karl Theophil FRIES est né le 13 Mars 1875 à Kiedrich sur le Rhin, en Allemagne. Il étudie de 1894 à 1899 à Darmstadt et Marbourg. Il est reçu docteur en philosophie en 1899 à Marbourg, où il est élève du professeur Th. ZINCKE. Sa carrière se déroule ainsi : en 1905, il est maître de conférence; en 1906, chef de service; en 1910, professeur titulaire; en 1912, professeur extraordinaire à l'Université de Marbourg; de 1918 à 1938, professeur principal et directeur de l'Institut de Chimie de l'Ecole Technique de Brunswick. En 1938, il est mis à la retraite; en 1940, rappelé, il occupe une chaire de professeur à l'Université de Marbourg; en 1950, il est nommé docteur honoris causa en sciences naturelles de l'Ecole Technique de Brunswick. Karl FRIES est décédé le 5 Septembre 1962, dans sa 87ème année.

Hormis la découverte de la réaction chimique qui porte son nom, il était l'auteur de nombreuses publications.

Table des Matières

INTRODUCTION	p. 1 - 2
PARTIE THEORIQUE	3 - 27
1°) - Généralités sur la réaction de Fries	3 - 7
LES CATALYSEURS	4
LES SOLVANTS	5
LA TEMPERATURE ET LA DUREE DE LA REACTION	6
LA STRUCTURE DU PHENOL ET LA STRUCTURE DU GROUPE ACYLE	7
2°) - Mécanismes	8 - 27
PREMIERE PARTIE : REACTION DE FRIES	8 - 17
mécanisme intermoléculaire; mobilité du groupe acyle	9 - 13
Influence des substituants portés par l'anion phénoxy sur la distribution des isomères	13 - 15
Isomérisation des paraacylphénols en orthoacyl-phénols	15 - 17
DEUXIEME PARTIE : MIGRATION DES ALKYLES	17 - 27
Migration des méthyles	17 - 22
Migration des tert-butyles	22 - 27
3°) - Exposé des résultats	28 - 64
Transposition des propionates de monotert-butyl-phényles	29 - 49
Transposition des propionates de di-tert-butyl-phényles	50 - 56
Transposition des propionates de crésyles et de xylényles	57 - 60
Transposition du propionate de phényl-2 phényle	61 - 62
PARTIE EXPERIMENTALE	65 - 94
1°) - Préparation des matières premières	65 - 67
2°) - Transpositions de Fries	68 - 93
RESUME & CONCLUSION	94 - 95
COMPOSES NOUVEAUX	96 - 97
BIBLIOGRAPHIE	98 - 101

INTRODUCTION

Ayant eu à préparer au laboratoire en 1956, le propionyl-2 phénol, puis à réaliser sa préparation sur le plan industriel, nous avons examiné les différentes possibilités offertes par la littérature pour mener cette étude à son terme. Nous avons adopté la réaction de Fries, bien qu'elle nécessite deux stades. Elle est de réalisation simple et conduit au propionyl-2 phénol avec de bons rendements.

Nous avons ensuite soumis à la réaction de Fries les esters propioniques des crésols, des xylénols, des monochlorophénols et des monobromophénols, en comparant, dans ces réactions effectuées en l'absence de solvant, l'activité catalytique de $AlCl_3$ et de $TiCl_4$. Nous avons montré le caractère "ortholysant" de ce dernier.

Nous avons établi le caractère intermoléculaire de cette réaction, par fixation du groupe propionyle de l'ester du phénol sur un accepteur introduit dans le milieu.

Les orthoacylphénols sont très stables. Nous avons généralisé la réaction de transformation des isomères para en isomères ortho sous l'action de $AlCl_3$ à haute température. Le groupe carbonyle des paraacylphénols migre selon un processus intermoléculaire.

Nous avons également mis en évidence à ces températures élevées, la mobilité des groupes méthyles dans les acylphénols obtenus à partir des propionates de diméthylphényles.

Parallèlement à ces études de synthèse, nous avons poursuivi l'examen analytique des acylphénols obtenus. Des études chromatographiques et spectrographiques ont permis d'établir d'utiles corrélations entre les observations physiques et les structures des composés examinés.

Le présent travail fait suite aux études précédentes qui ont donné lieu à la soutenance d'une thèse de Docteur-Ingénieur en 1964. Il a pour objet l'application de la réaction de Fries aux esters propioniques des mono et des di-tertio-butylphénols. Nous proposons d'utiliser un solvant, le nitrométhane, pour effectuer ces réactions, la température de celles-ci étant fixée à 20°C.

Une gamme importante d'acides de Lewis sera utilisée en vue de donner un classement de ceux-ci suivant la nature de leur activité.

Les acylphénols obtenus dans ces réactions seront soumis au même traitement en vue de définir leur stabilité dans ces conditions.

Nous nous sommes plus particulièrement attaché à l'étude des migrations d'alkyle, surtout en présence du complexe $AlCl_3.CH_3NO_2$. Celles du groupe méthyle ont été précisées. Celles du groupe tertiobutyle ont été amplement explorées. Entre les deux il existe d'importantes différences dans les modalités et dans le mécanisme.

Nous nous proposons également d'approfondir le mécanisme de la réaction de Fries, en particulier de préciser son caractère intermoléculaire. Nous montrerons que les dérivés ortho et para sont formés selon un même processus.

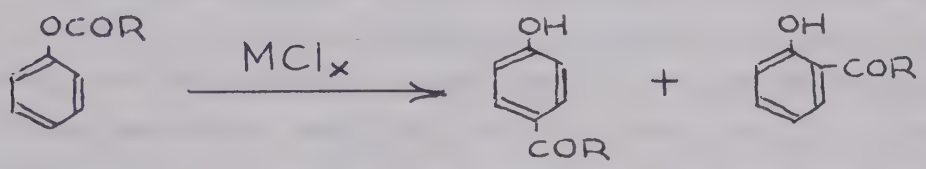
De nombreux dérivés des acylphénols seront préparés.

Nous montrerons la place de plus en plus importante que tiennent les méthodes analytiques dans la conduite rationnelle de recherches approfondies en synthèse organique.

PARTIE THEORIQUE

1°) - GENERALITES SUR LA REACTION DE FRIES

Les esters des phénols se transforment, sous l'influence des acides aprotiques, en un mélange de cétones-phénols ortho et para.



Ce phénomène a été entrevu dès 1881 (1 à 4), mais c'est FRIES qui en 1908, montra le caractère général de cette réaction (5). Depuis la découverte de celle-ci, de nombreux travaux ont été réalisés. Elle peut être catalysée, soit par les acides aprotiques (acides de Lewis) ou bien par les acides protiques (acides de Brönsted), en milieu anhydre. Un grand nombre d'esters phénoliques, de structures très variées, a été soumis à la réaction de FRIES. Des études importantes ont été faites afin de savoir si cette réaction avait un caractère intra ou intermoléculaire, et de définir le rôle du catalyseur.

La réaction de FRIES est une méthode indirecte d'acylation influencée par différents facteurs réunis par BLATT (6), OGATA (7) et GERECS (8) dans des articles d'ensembles. La nature des produits formés dépend d'abord de la structure de l'ester et de la température. On peut toutefois, dans certains cas, modifier les résultats, en changeant la nature du catalyseur ou en utilisant un solvant. En faisant varier les différents facteurs, il est souvent possible de diriger le cours de la réaction et d'obtenir comme produit principal, soit la cétone-phénol ortho ou bien l'isomère para. Nous allons passer en revue ces différents facteurs et étudier leur incidence sur la réaction de FRIES.

LES CATALYSEURS

Le terme de catalyseur ici est impropre. En effet, une mole d'ester nécessite une mole de catalyseur pour donner la réaction de FRIES. En fait, on en met un peu plus. On utilise généralement des acides aprotiques ou acides de Lewis. On emploie également, mais plus rarement, des acides protiques. On peut aussi réaliser cette réaction par photochimie et par radiochimie (9).

1°) - Acides aprotiques

De nombreux catalyseurs ont été utilisés pour effectuer la réaction de FRIES. Le chlorure d'aluminium (10) est de beaucoup le plus employé. $AlCl_3$ est généralement utilisé seul, ou quelquefois en association à d'autres molécules, tels $AlCl_3.NaCl$ (11), $AlCl_3.HgCl_2$(12) SCHMERLING utilise $AlCl_3.POCl_3$ (13) comme un doux catalyseur. On peut réduire l'activité également par hydratation ménagée de $AlCl_3$. Le bromure d'aluminium est un catalyseur très actif. Les catalyseurs actifs sont capables de capter une paire d'électrons et, de plus, pour donner la réaction de FRIES, ils doivent être rapidement polarisables(12). Parmi les catalyseurs actifs utilisés, citons surtout $TiCl_4$, BF_3 (14), $SnCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CrCl_3$, BCl_3 . En l'absence de solvant, $TiCl_4$ (15-16) et $SnCl_4$ manifestent une tendance marquée vers l'orientation ortho, tandis que BF_3 (17) favorise la formation des composés para.

Dans le présent travail, nous avons mis en oeuvre $GaCl_3$, $ZrCl_4$, $SbCl_5$, SbF_5 , $ReCl_5$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, qui se révèlent d'utiles catalyseurs dans la réaction de FRIES.

2°) - Acides protiques

Parmi les acides protiques utilisés dans la réaction de FRIES, on peut citer HF (18) , H_3PO_4 (19) , les acides polyphosphoriques (19 à 21), $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$ (22) et les acides alcane sulfoniques tels $EtSO_3H$ et $n\text{-}BuSO_3H$ (23).

3°) - Photochimie

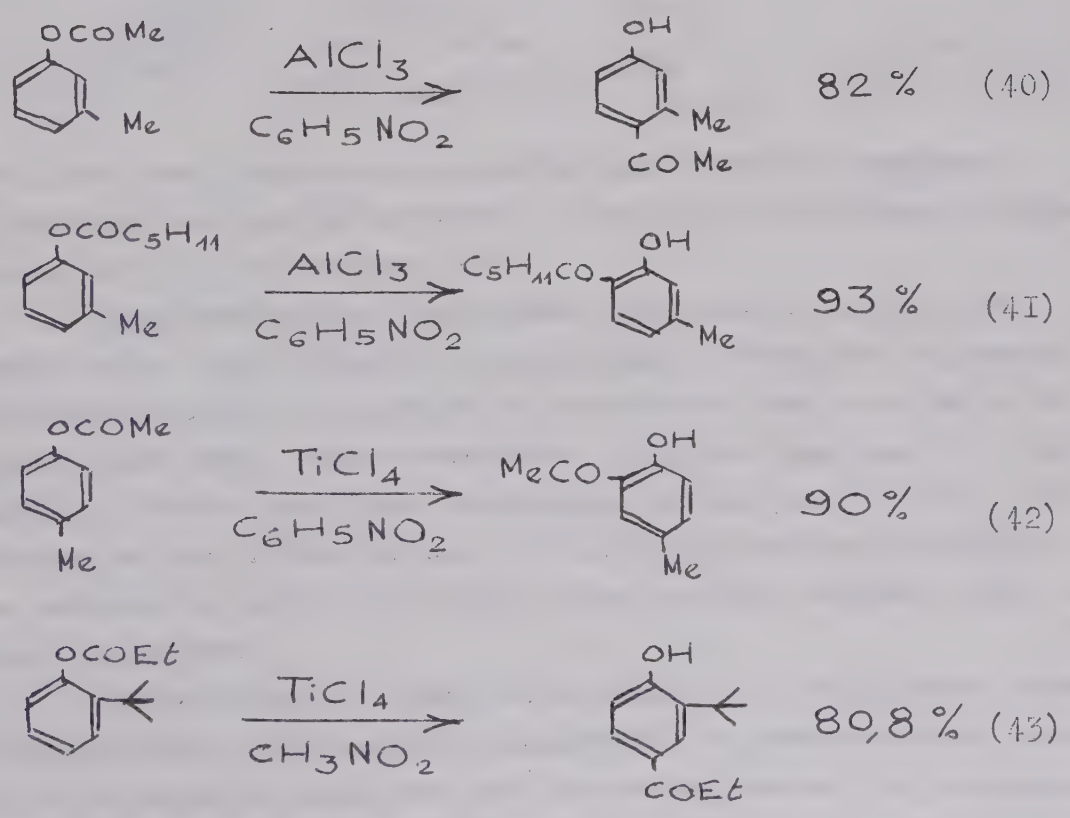
De nombreux essais ont été entrepris pour réaliser la réaction de FRIES des esters aromatiques par irradiation de leurs solutions (24 à 39). On opère en solution dans l'éthanol, le benzène ou l'hexane. En général, les composés obtenus sont semblables à ceux préparés dans la réaction de FRIES, mais ils sont souvent accompagnés de quantités variables de

produits de dégradation (élimination d'atome ou groupe d'atomes sur le noyau, réaction de décarbonylation, de décarboxylation, etc....). Divers mécanismes photochimiques ont été réunis dans des articles d'ensembles par FINNEGAN (37), BELLUS (38) et BRADSHAW (39).

LES SOLVANTS

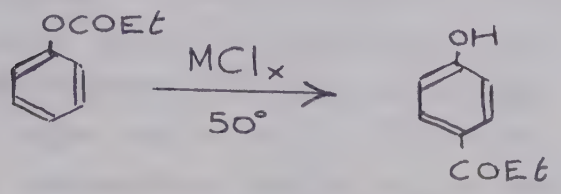
De nombreux solvants ont été employés par divers auteurs pour exécuter la réaction de FRIES. Parmi eux, citons le sulfure de carbone, le nitrobenzène, le dichloréthane, le tétrachloréthane, le monochlorbenzène et l'éther de pétrole. L'emploi d'un solvant permet d'opérer en milieu homogène, à plus basse température. Cependant, l'utilisation de solvant ne semble pas influencer l'orientation préférentielle en ortho ou en para. Elle limite la formation de goudron et permet d'atteindre des rendements élevés en acylphénols. Le tableau I ci-dessous donne quelques résultats obtenus par divers auteurs, dans les solvants nitrés, les conditions expérimentales étant de 24 heures à 20°.

TABLEAU I



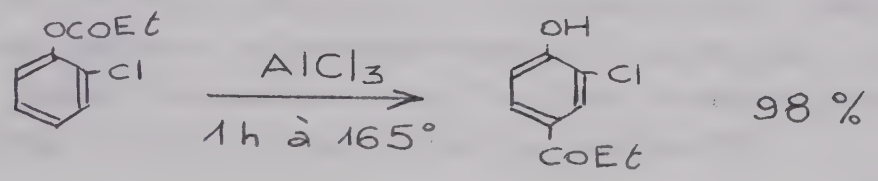
LA TEMPERATURE ET LA DUREE DE LA REACTION

Il est très délicat d'aborder cette étude sans tenir compte de la structure du phénol et surtout de la production du composé attendu. On doit considérer deux cas selon que l'on opère avec ou sans solvant. En général, et en l'absence de solvant, une basse température favorise la production des dérivés para. Un temps de réaction prolongé à une température inférieure à 50° accroît le rendement (44).



temps	$AlCl_3$	$TiCl_4$
3 h	51 %	22 %
10 h	61 %	39 %

Les conditions les plus favorables pour exécuter la réactions de FRIES sont réunies dans l'emploi du nitrobenzène, en opérant à 20° durant 24 heures, suivant ROSENMUND et SCHNURR (40) et surtout NIEDERL et ses collaborateurs (45). Cependant, l'élévation de la température favorise la réaction. Si la structure du phénol ne permet pas la formation d'ortho, parce que la position ortho est déjà occupée, ou bien si la structure de l'ester conduit de préférence au dérivé para, la formation de ce dernier est quantitative (44).



Il faut noter que l'acylation directe des phénols par les complexes BF_3.2 RCOOH est quelquefois préférée à la réaction de FRIES pour la préparation de certains dérivés para (14).

Les températures plus élevées favorisent la formation de l'isomère ortho, dont la quantité approche dans certains cas la quantité théoriquement possible. L'abondance du dérivé ortho peut venir de la réaction de FRIES même, à haute température. Elle vient également de l'isomérisation du dérivé para formé, en présence du catalyseur (44-46). Les conditions les plus favorables pour réaliser cette réaction de FRIES en vue de préparer le dérivé ortho sont d'opérer quelques minutes à 200°, en l'absence de solvant.

En présence de solvant, et notamment de solvant polaire comme les dérivés nitrés (nitrobenzène, nitrométhane), la température de la réaction et la nature du catalyseur sont sans effet. Seules, les structures du phénol et du groupe acyle conditionnent la réaction (voir tableau I).

LA STRUCTURE DU PHENOL ET LA STRUCTURE DU GROUPE ACYLE

Nous n'envisageons ici que l'étude du phénol et des phénols mono ou disubstitués, ne comportant qu'un seul noyan aromatique. Les acides considérés sont aliphatiques.

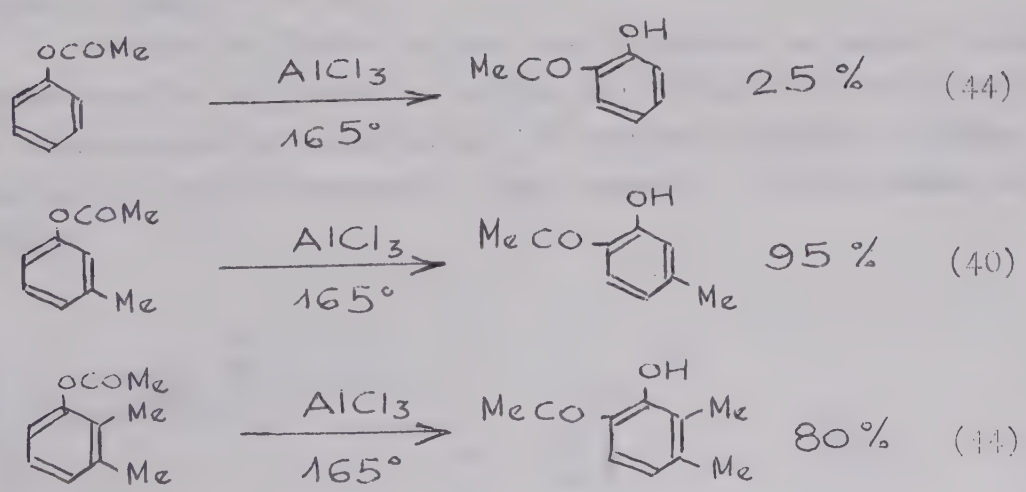
1°) - Structure du phénol

L'influence d'autres substituants sur le noyau benzénique, sur le déroulement de la réaction de FRIES est très importante, sinon primordiale (6). Cette partie sera traitée en détail dans l'étude des mécanismes. Dans le cas des phénols mono, di ou trialkylés, on constate que, parallèlement à la réaction de FRIES, une migration de groupe alkyle sur le noyau peut se produire (44-47-48) . Quelquefois, un groupe est éliminé. On observe dans certains cas une déméthylation quand on traite par FRIES un ester de méthoxyphénol. On obtient alors une dihydroxyphénylcétone. Dans les réactions photo-FRIES, on peut observer l'élimination d'un groupe méthoxy (39) ou d'un atome de chlore (24). Dans les essais récents, nous avons constaté des départs de groupe tert-butyle et celui d'atome d'iode.

2°) - Structure du groupe acyle

Tous les esters de phényle (du propionate au caprate), traités par $AlCl_3$, durant 2 h à 100°, conduisent à des résultats analogues. On obtient 50 à 60 % du dérivé para et 30 à 40 % du dérivé ortho. Dans le cas du formiate, les rendements en hydroxyaldéhydes sont minimes (44). L'acétate de phényle conduit à un rendement de 25 % en ortho. Cependant, dans ce cas, la substitution du noyau facilite la réaction (tableau II).

TABLEAU II



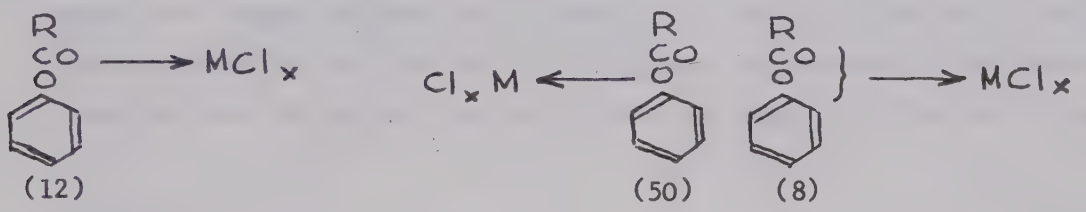
2°) - MECANISMES

PREMIERE PARTIE - REACTION DE FRIES

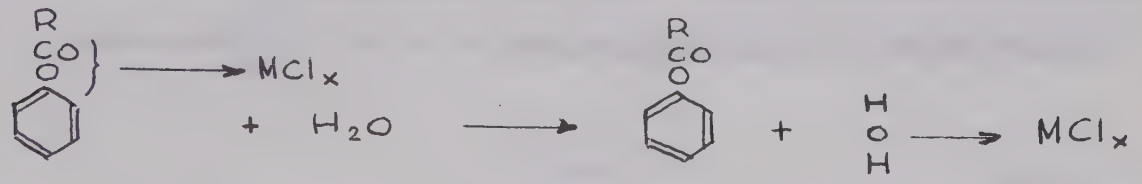
Les faits expérimentaux établissent que la réaction de FRIES représente un petit nombre de réactions élémentaires, trois au total.

1°) - Clivage de l'ester

La première étape de la réaction de FRIES est la formation quasi-immédiate d'un composé de coordination entre l'ester phénolique et l'acide de Lewis (7-12-49). MCl_x possédant une lacune électronique accepte un doublet d'un atome d'oxygène de l'ester pour compléter son octet.

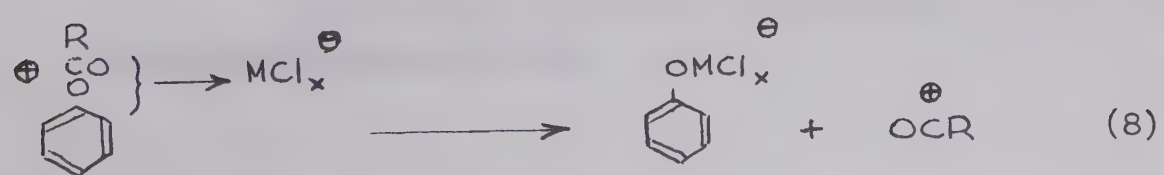


L'ester ou sa solution incolores deviennent instantanément rouges avec $TiCl_4$ ou jaune-vert avec $AlCl_3$. L'hydrolyse de ces complexes régénère l'ester initial quantitativement.



L'eau, base plus " forte " que l'ester, au sens de Lewis, partage une paire d'électrons libres avec MCl_x. On opère en présence d'HCl pour éviter l'hydrolyse de MCl_x .

Le rôle de l'acide de Lewis est d'engendrer un agent de substitution électrophile. MCl_x opère le retrait de la densité électronique de la liaison acyle-oxygène par coordination. Ce complexe polarisé facilitera l'hétérolyse qui donnera naissance à deux fragments, l'anion phénoxy et un carbocation.



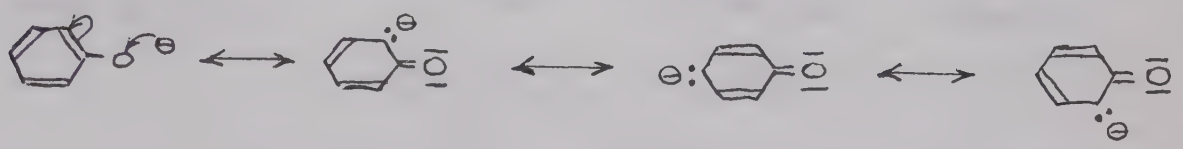
(8)

Ces ions existent en solution et permettent à la réaction de FRIES de se poursuivre, même quand l'ester a totalement disparu. Une hydrolyse met en évidence le phénol et l'acide carboxylique.

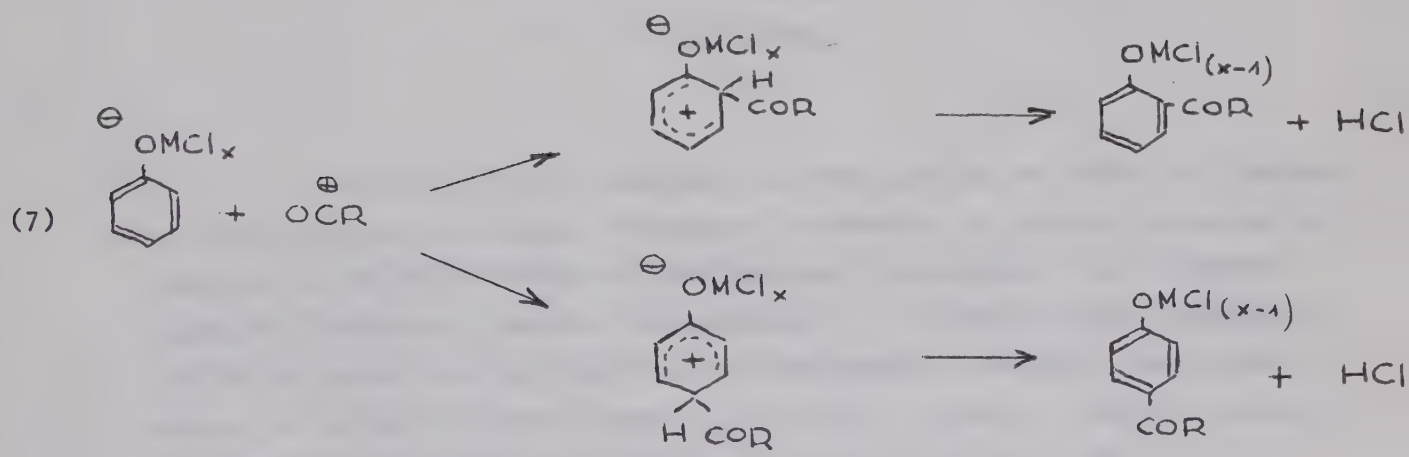
On opère en présence d'HCl pour la même raison que précédemment.

2°) - La réaction de FRIES proprement dite

A - Le substituant OH est donneur d'électron. La densité électronique du noyau est augmentée dans son ensemble. La substitution dûe à une attaque électrophile par RCO est alors facilitée. Les charges négatives apparaissent surtout aux sommets ortho et para qui sont le siège de la substitution.



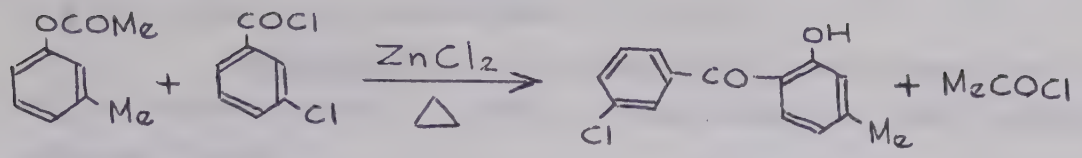
Le carbocation ainsi formé attaque les sommets polarisés du noyau aromatique, selon un processus électrophile intermoléculaire.



(7)

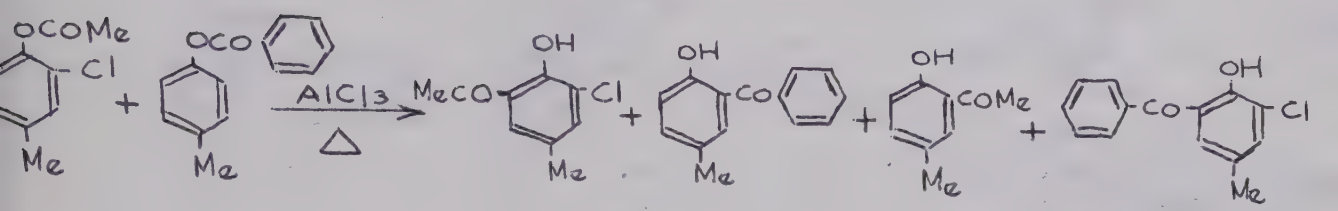
De nombreuses observations expérimentales soutiennent l'attaque électrophile intermoléculaire.

a) - la mobilité du groupe acyle



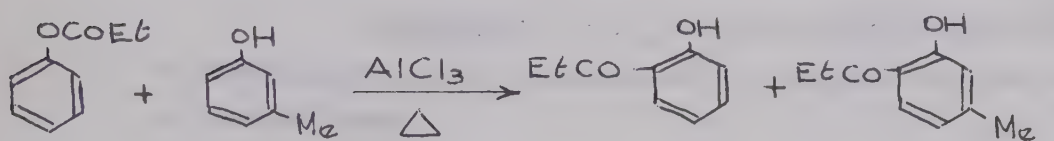
(5I)

b) - l'obtention de produits croisés



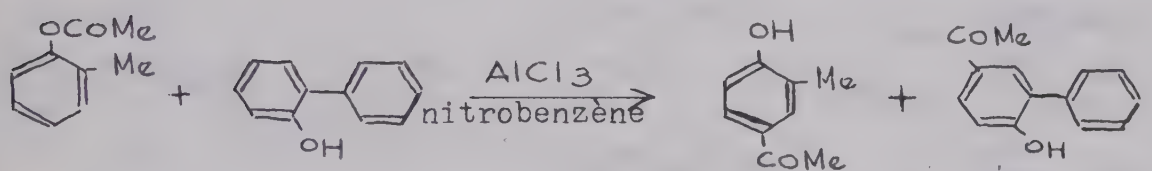
(52)

c) - l'acylation de substrats aromatiques introduits dans le milieu réactionnel (hydrocarbures aromatiques, anisoles, phénols, etc...)



Rdt > 90 %
(44-53)

≃ 0.5 ≃ 0.5



(54)

principal

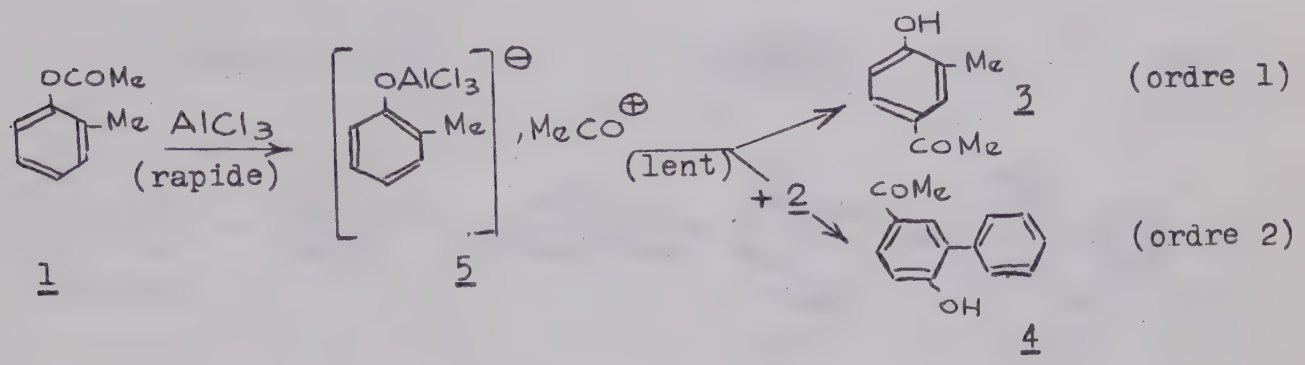
1 2 3 4

Baltzly (50-54) effectue la transposition de FRIES de l'acétate d'ortho-crésyle en présence d'hydroxy-2 diphényle. Le produit principal obtenu est le méthyl-3 hydroxy-4 acétophénone 3 accompagné d'une certaine quantité d'hydroxy-4 phényl-3 acétophénone 4 . L'auteur observe cependant, que si les quantités des réactifs sont maintenues constantes, mais que le volume de solvant utilisé augmente, le rapport cétone 4 / cétone 3 décroît (ce rapport passe de 0.62 à 0.28 en diluant le milieu 4 fois).

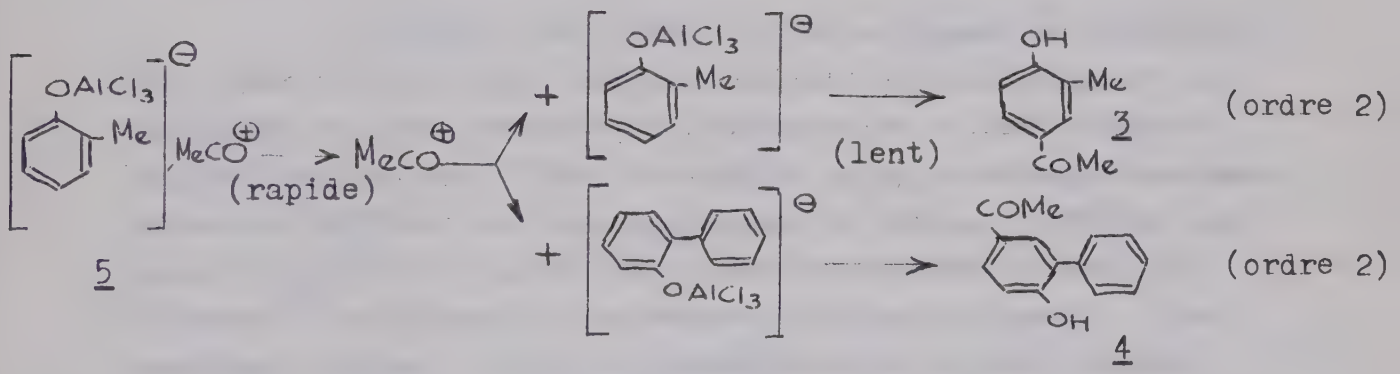
Le fait que le rapport $\frac{(4)}{(3)}$ diminue lorsque, en conservant le même rapport $\frac{(1)}{(2)}$, on augmente la quantité de solvant, suggère que la formation de 3 et de 4 n'obéissent pas à une réaction globale du même ordre ; l'ordre de la réaction conduisant à 4, réaction plus sensible à la concentration de 1 et 2, est probablement supérieur à celui de la réaction conduisant à 3 .

Ceci suggère que l'ion acyle existerait dans le milieu d'une façon prédominante, sous la forme de la paire d'ion 5 qui pourrait conduire à 3 et 4 selon les deux mécanismes (a) ou (b) :

- mécanisme (a) : la paire d'ions 5 se transpose pour conduire à 3 - réaction d'ordre 1 - tandis qu'elle réagit sur 2 pour conduire à 4 - réaction d'ordre 2.

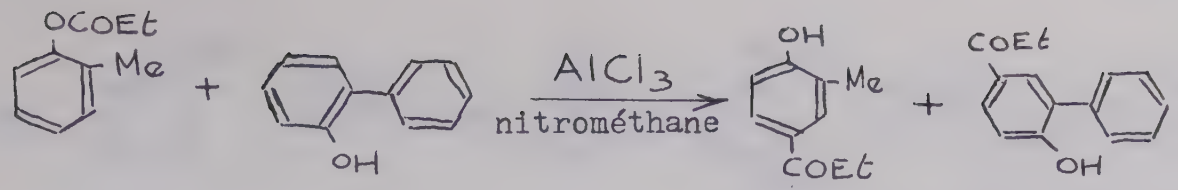


- mécanisme (b) : 5 se dissocie et donne $MeCO^{\oplus}$ qui attaquera indifféremment 1 ou 2, conduisant à 3 et 4 par des réactions toutes deux du second ordre.



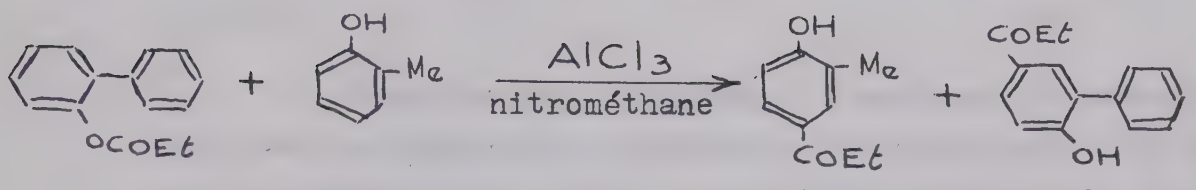
Les mécanismes (a) et (b) coexisteraient dans un rapport tel que finalement la réaction globale conduisant à 3 serait une réaction d'ordre en moyenne inférieur à celui de la réaction globale conduisant à 4.

Nous avons approfondi cette hypothèse en réalisant les deux réactions suivantes et chacune à deux concentrations différentes en respectant très exactement les conditions de Baltzly. Nous obtenons les résultats suivants, la précision expérimentale étant de $\pm$ 0.01 .



1 2

solution	$\frac{\text{cétone 2}}{\text{cétone I}}$	=	0.5I
solution au 1/4	$\frac{\text{cétone 2}}{\text{cétone I}}$	=	0.44



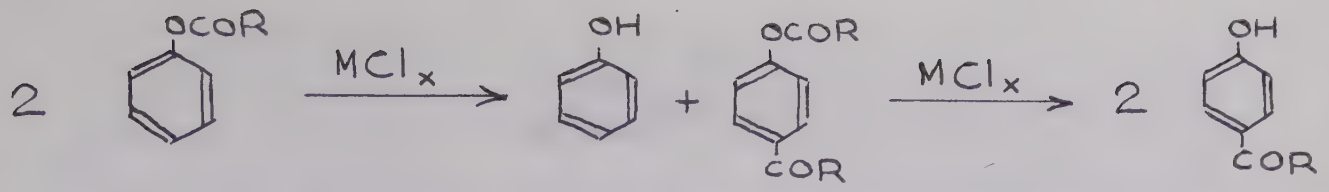
1 2

solution	$\frac{\text{cétone 2}}{\text{cétone I}}$	=	0.47
solution au 1/4	$\frac{\text{cétone 2}}{\text{cétone I}}$	=	0.42

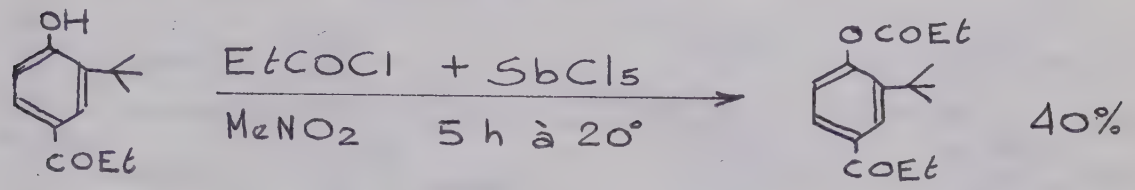
On constate que l'effet de dilution signalé par Baltzly est réel, mais qu'il est moins important que dans les observations de cet auteur. On peut donc conclure que l'existence de la paire d'ions est hypothétique, pourtant l'effet de dilution oblige à envisager deux mécanismes qui diffèrent par leurs cinétiques. On remarque l'affinité plus grande du carbocation formé vers le plus petit substrat aromatique (charges δ^- supérieures et encombrement stérique plus petit) . Ceci confirme à nouveau le caractère intermoléculaire de cette réaction, apparentée aux réactions de FRIEDEL-CRAFTS.

d) - <u>l'isolement de céto-ester</u>

que certains auteurs ont isolé et considèrent comme un intermédiaire de la réaction de FRIES (40 - 55).

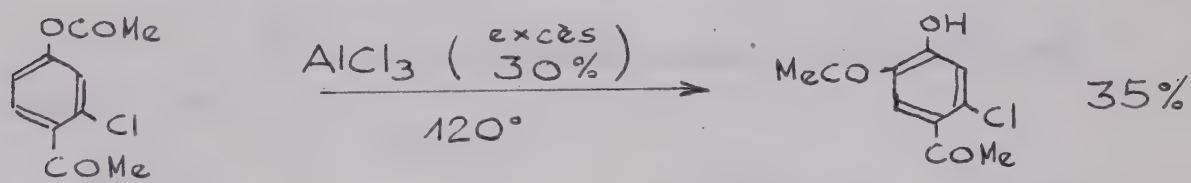


D'ailleurs, nous avons mis en évidence la formation de céto-ester dans certaines réactions de Friedel-Crafts.

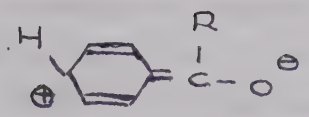


Contrairement à l'alkylation, l'acylation est aisément conduite vers la formation du seul produit de monosubstitution, car une fois qu'un groupement acyle a été fixé sur un cycle benzènique, il est très difficile d'en introduire un deuxième (56), le groupe acyle désactivant toutes les positions du cycle. Ceci explique pourquoi un céto-ester ne conduit pas à un dérivé diacylé dans le noyau par transposition. Ainsi, des essais de transposition de céto-esters ont échoué avec le groupe propionyle (57) et benzoyle (40) .

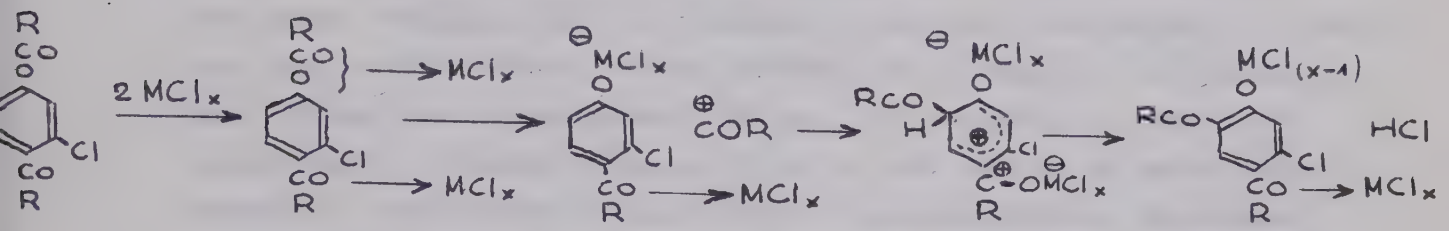
Cependant, récemment (58) la transposition de l'acétate de chloro-3 acétyl-4 phényle a conduit au dérivé diacylé.



On remarque tout d'abord que les effets des trois substituants sont additifs. Le rendement modeste est dû semble-t-il au blocage partiel du groupe acétyle en position para sur l'ester. Il y a une corrélation étroite entre l'excès de catalyseur mis en oeuvre et le rendement obtenu en dérivé diacétylé. Selon Pearson (59) quand on utilise une quantité suffisante de $AlCl_3$ pour complexer un composé carbonylé, il y a désactivation de la substitution du côté de la chaîne aliphatique, et la présence d'un carbocation actif permet la substitution dans le noyau. Cette réaction est appelée "the swamping catalyst effect". Le noyau dans le complexe peut aussi être plus susceptible de donner lieu à une substitution que le noyau de la cétone libre, à cause de la perte de contribution à l'hybride de résonance représentant la cétone libre, des formes canoniques telles que



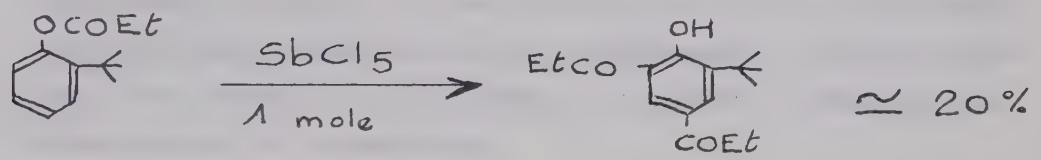
Ces formes désactivent l'hybride de la cétone libre par rapport à la substitution aromatique. En résumé :



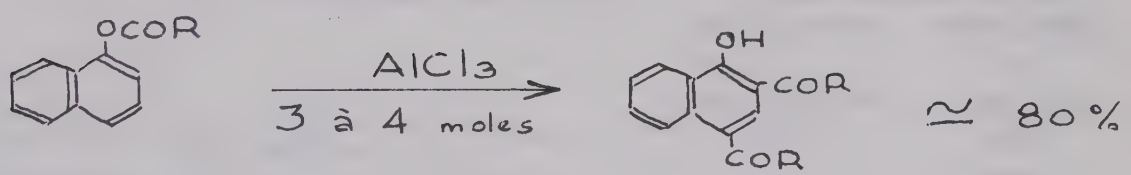
e) - obtention d'un dérivé dicarbonylé à partir d'un monoester

Ce composé est obtenu :

α) - soit dans l'emploi d'un catalyseur très actif ($SbCl_5$, $ReCl_5$), et dans ce cas les positions ortho et para sont substituées simultanément.



β) - soit en utilisant un grand excès de catalyseur ($AlCl_3$) (60)



Dans le cas présent, l'excès de catalyseur sert à complexer le premier groupe $\rangle C{=}O$ introduit en para de l'hydroxyle sur le noyau, et ceci afin de permettre une nouvelle acylation sur le même substrat (voir "the swamping catalyst effect" en d).

f) - enfin des récupérations variables de phénols pouvant atteindre 80 à 90 % avec les esters formiques.

B - Influence des substituants portés par l'anion phénoxy sur la distribution des isomères

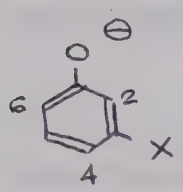
1 - phénols monosubstitués

a) - un substituant en position 2 par rapport à l'hydroxyle

Les structures quinoniques intermédiaires sur lesquelles porte l'attaque sont du type ortho ou para. Or il est connu que les formes para-quinoniques sont les plus stables. C'est généralement l'attaque para qui est la plus favorisée (61). Le groupement $-\ddot{O}:^{\ominus}$ est le plus activant, car à l'effet de conjugaison s'allie un important effet inductif (effet + I) (56). Les effets d'orientation des groupements alkyles (Me, t-Bu) ou des atomes d'halogène (Cl, Br) situés en position 2 par rapport à l'hydroxyle sont faibles devant l'effet orienteur de l'hydroxyle. Ils peuvent encore influer par l'encombrement stérique. Par exemple, la présence de substituants volumineux tels que Cl, Br ou t-Bu dans cette position peut conduire à des rendements quantitatifs en paraacylphénols. La présence d'un groupement $-NO_2$ sur le noyau conduit à des rendements très modestes. Ceci est dû à l'effet de désactivation du groupe nitro (62).

b) - <u>substituant en position 3 par rapport à l'hydroxyle</u>

Qualitativement, les effets des deux substituants ($-\ddot{O}:^{\ominus}$ et X alcoyle ou halogène) sont additifs.



La substitution n'a pas lieu en position 2 par suite de l'encombrement stérique. Elle est possible en 4 et 6, mais favorisée en 6 pour la même raison que précédemment. Le dérivé ortho peut être obtenu quantitativement. On observe la même action désactivante du groupe nitro.

substituant en position méta par rapport à l'hydroxyle			rendements maximum que l'on peut obtenir	
			p-acylphénol %	o-acylphénol %
encombrement stérique de la position para	alkyles	Me	20	> 95
		t-Bu	0	> 90
	halogènes	Cl	20	> 95
		Br	15	> 95
	plus désactivation du noyau	$-NO_2$	0	20

c) - <u>substituant en position 4 par rapport à l'hydroxyle</u>

Une seule possibilité, acyl-2 phénol. Le rendement peut être quantitatif.

2 - phénols disubstitués

a) - les 2 substituants sont dans les positions 2 et 3 par rapport à l'hydroxyle

Comportement identique à celui du phénol monosubstitué en méta. Rendement en acyl-6 phénol $>$ 80 %

b) - phénol disubstitué en 2,4

Comportement identique à celui du phénol monosubstitué en para. Rendement en acyl-6 phénol $>$ 90 %.

c) - phénol disubstitué en 2,5

La position para est favorisée par suite de l'encombrement stérique de la position 6 par rapport à l'hydroxyle. On peut obtenir des rendements supérieurs à 80 % en paraacylphénol, alors que le rendement en le dérivé ortho correspondant dépasse rarement 10 %.

d) - phénol disubstitué en 2,6

Il n'y a qu'une seule possibilité. Le rendement en dérivé paraacylphénol peut être supérieur à 80 %.

e) - phénol disubstitué en 3,4

Comportement identique à celui du phénol monosubstitué en para. Rendement en acyl-6 phénol supérieur à 90 %.

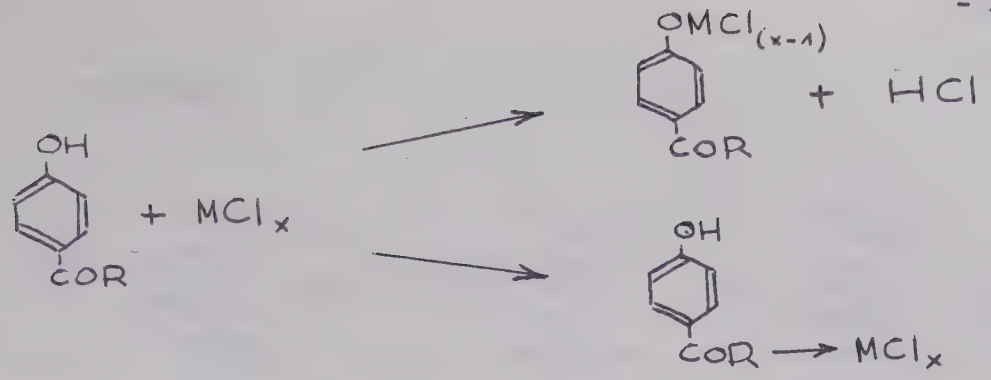
f) - phénol disubstitué en 3,5

Comportement identique à celui du phénol monosubstitué en méta. Le rendement en orthoacylphénol peut être plus grand que 80 %. Encombrement stérique de la position para. L'attaque électrophile sur ce site est nulle.

3 - Isomérisation des paraacylphénols en orthoacylphénols

Nous avons vu précédemment que lorsqu'il y a possibilité de formation simultanée des deux isomères ortho et para, l'attaque électrophile a lieu surtout en position para.

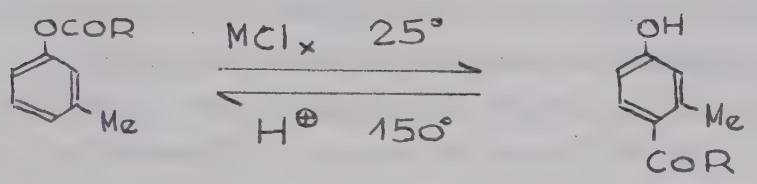
Les paraacylphénols sont stables à température ambiante en présence d'acide de Lewis, et donnent aisément en milieu solvant soit des sels ou bien des complexes de coordination avec ceux-ci.



Ceci est mis en évidence par dissolution des composés para, généralement insolubles dans les nitroalcanes. L'addition de $AlCl_3$ donne une solution limpide jaune-vert, avec ou sans dégagement d'HCl. Dans les deux cas, une hydrolyse de l'ensemble régénère le paraacylphénol mis en oeuvre.

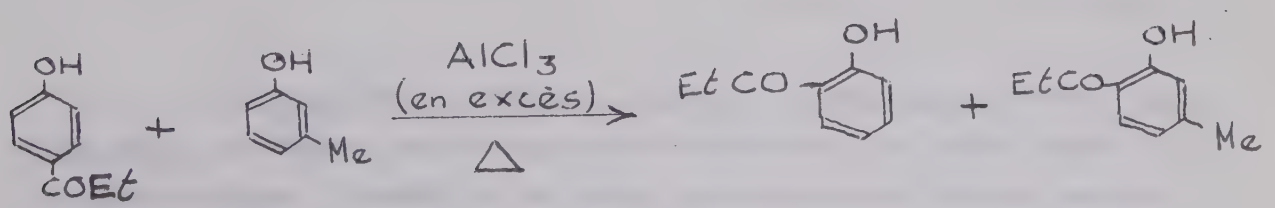
Cependant, les composés para se transforment tous en ortho systématiquement sous l'effet de la température ($\simeq$ 150°) en présence de $AlCl_3$. Dans toutes ces réactions on observe un abondant dégagement d'HCl.

La mobilité du carbonyle a été mise en évidence en présence d'un acide HX . Strating et coll. (63) observent un déplacement électrophile des groupes formyle et acétyle dans les triméthoxy-2,4,6 benzaldéhyde et triméthoxy-2,4,6 acétophénone. Il y a élimination du groupe carbonyle. Dans certains cas, le groupe $\overset{\oplus}{COR}$ estérifie à nouveau le phénol (40).



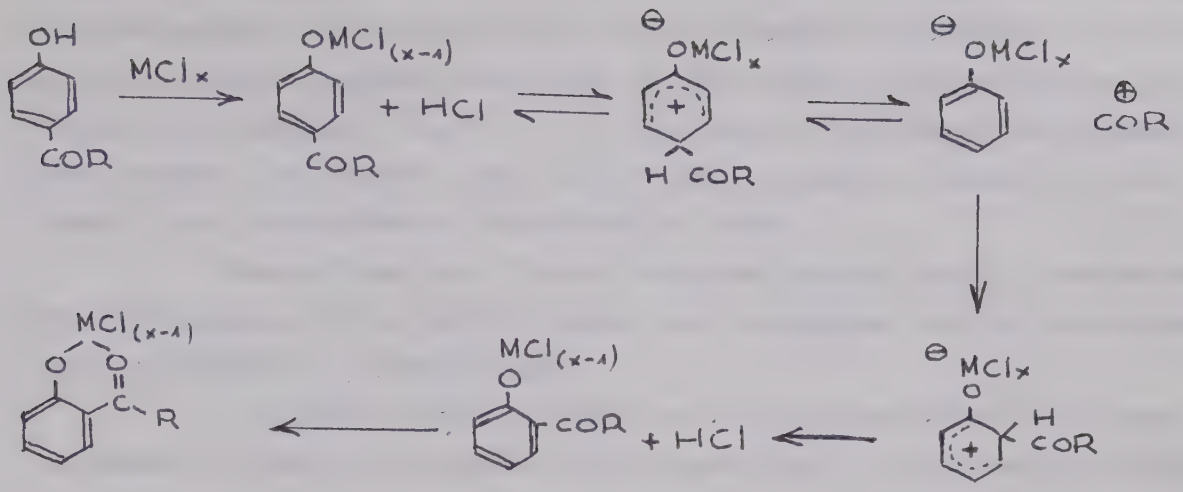
($H^{\oplus}$ des acides protoniques sulfurique, phosphorique et camphosulfonique)

Cependant, dans des réactions analogues effectuées en présence d'acides de Lewis, le groupe carbonyle peut se fixer à nouveau sur le noyau (48-64) ou sur tout substrat convenable introduit dans le milieu réactionnel. La formation du dérivé ortho est alors fortement favorisée par suite de la formation du composé de coordination très stable avec l'halogénure métallique (50-65).



1 éq. 1 éq. ~ 0.5 éq. ~ 0.5 éq.

En résumé

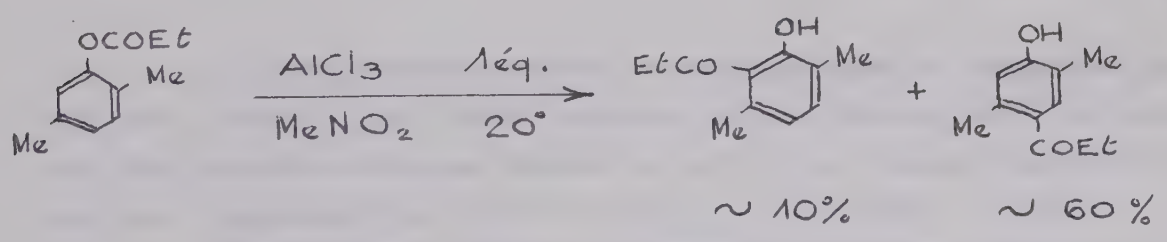


DEUXIEME PARTIE : MIGRATION DES ALKYLES

Les groupements alkyles ne sont pas stables, et se déplacent dans certaines conditions.

1°) - Migration des méthyles

La transposition de FRIES des propionates de crésyles et de xylényles, effectuée en solution dans le nitrométhane en présence d'$AlCl_3$ à 20°, ne donne pas lieu à des déplacements des groupes méthyles. Bien au contraire, la réaction de FRIES du propionate de diméthyl-2,5 phényle, en solution dans $MeNO_2$ permet de mettre en évidence à côté de beaucoup du dérivé para, le diméthyl-2,5 propionyl-4 phénol (~ 60 %) la formation de l'isomère ortho (~ 10 %). Les composés ortho de cette nature n'ont jamais été entrevus dans les transpositions de FRIES d'esters du phénol disubstitué en 2,5 , malgré un très grand nombre de publications sur ces réactions de transposition (6-8).

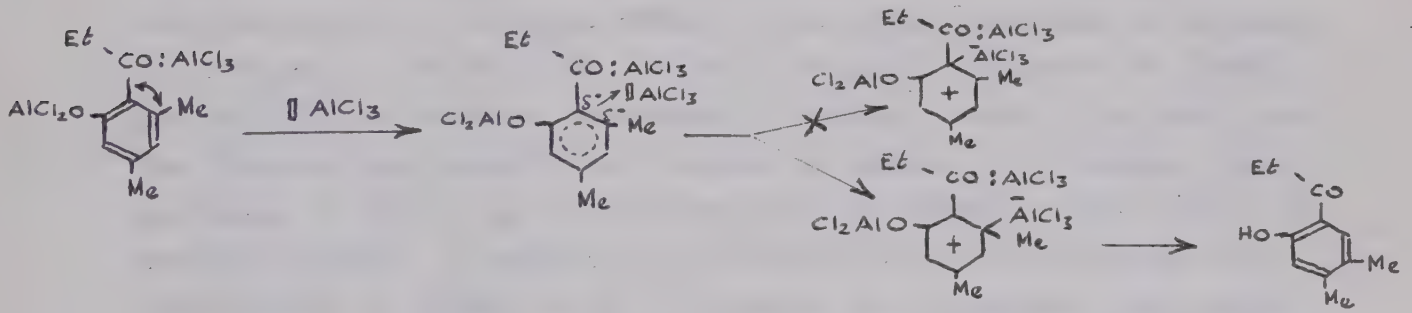


Les acylphénols méthylés, soumis à la réaction de FRIES en milieu $MeNO_2$, ne donnent pas de migration de méthyle. Par contre, dans ces conditions douces, la mobilité du groupe tert-butyle est grande, parfois même elle précède la transposition de FRIES, comme nous le verrons plus loin.

Cependant, en opérant en l'absence de solvant et à température élevée ($\geqslant$ 150°) en présence d'un excès de $AlCl_3$ ($\geqslant$ 2 moles) les phénomènes sont différents. Si nous n'avons pas constaté de migration de méthyle dans les esters de crésyles et dans les acylphénols monométhylés, on observe chez certains composés diméthylés un déplacement intramoléculaire irréversible des alkyles (Me, Et, ...) (48) selon un mécanisme de Whitmore. Bien entendu, les dérivés para, non stables à chaud en présence de catalyseur, sont préalablement transformés en ortho.

Nous allons tout d'abord expliquer plus en détail le mécanisme des déplacements 1-2 du méthyle, puis nous préciserons ensuite les arguments pour le caractère intramoléculaire.

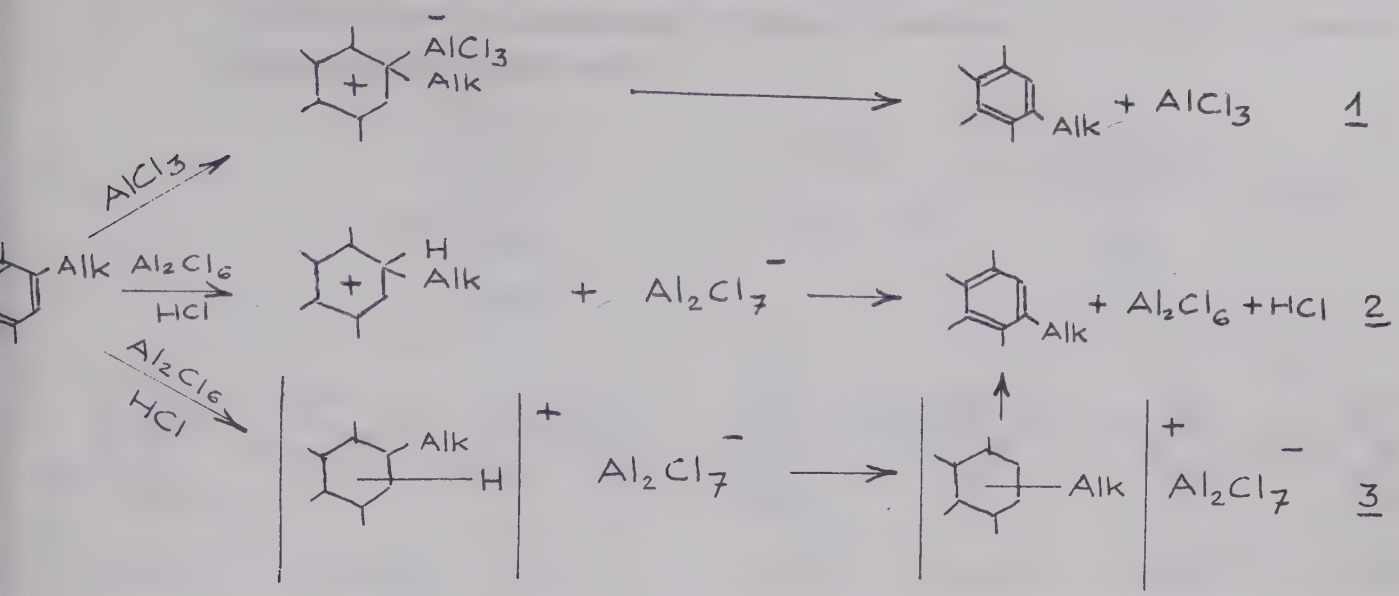
Le groupe alkyle qui migre est en position ortho d'un groupe volumineux. Puisque la migration d'un groupe alkyle loin d'un groupe carbonyle nécessite l'attachement d'une seconde mole de $AlCl_3$ (48), la première formant un complexe oxonium, il était suggéré que l'orientation du groupe carbonyle hors du plan du noyau réduit, du moins en partie, l'effet mésomère du groupe CO et augmente ainsi la susceptibilité du noyau à l'attaque électrophile. En outre, on observe que cette mobilité concerne le groupe méthyle en ortho du groupe carbonyle. On peut penser que la tension provoquée par le voisinage de ces deux groupes au niveau de leurs liaisons respectives avec le noyau induit sur les deux atomes de carbone aromatiques concernés par ces liaisons, une polarité. Le transfert d'un électron du noyau aromatique vers le chlorure d'aluminium se fera donc plus facilement par le canal de l'un de ces deux sommets. Le choix se portera vers le sommet le plus accessible, c'est-à-dire vers celui porteur du méthyle.



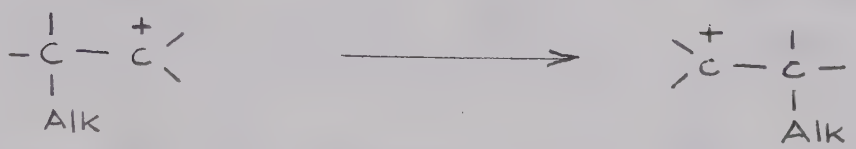
Les halogénures d'aluminium et d'hydrogène ne réagissent pas l'un sur l'autre et leur action combinée sur des hydrocarbures, qui présentent des propriétés basiques faibles envers HCl aux basses températures (92), peut être représentée par $ArH + HX + Al_2X_6 \longrightarrow ArH_2^+ + Al_2X_7^-$

Ceci est en accord avec l'échange d'hydrogène observé quand du chlorure de deutérium est passé dans un mélange de benzène et de chlorure d'aluminium (93). Des études de spectroscopie UV et RMN confirment la fixation d'hydrogène sur le noyau (94-95). BADDELEY (48d) d'autre part, a montré que la présence d'HCl est indispensable pour qu'il y ait déplacement du méthyle. Ces observations appliquées à la migration des groupes alkyles dans

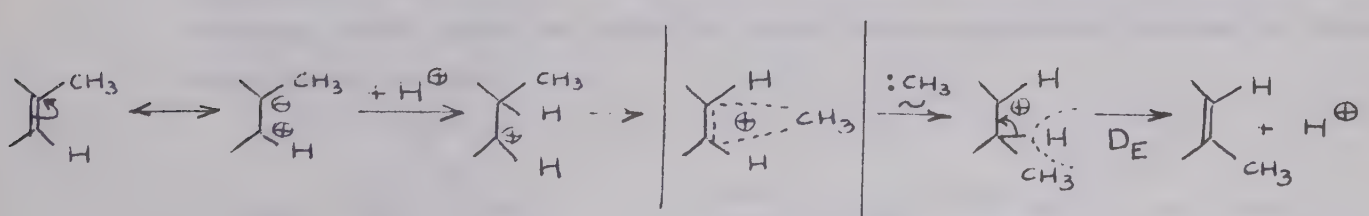
était préalablement proposé (48).



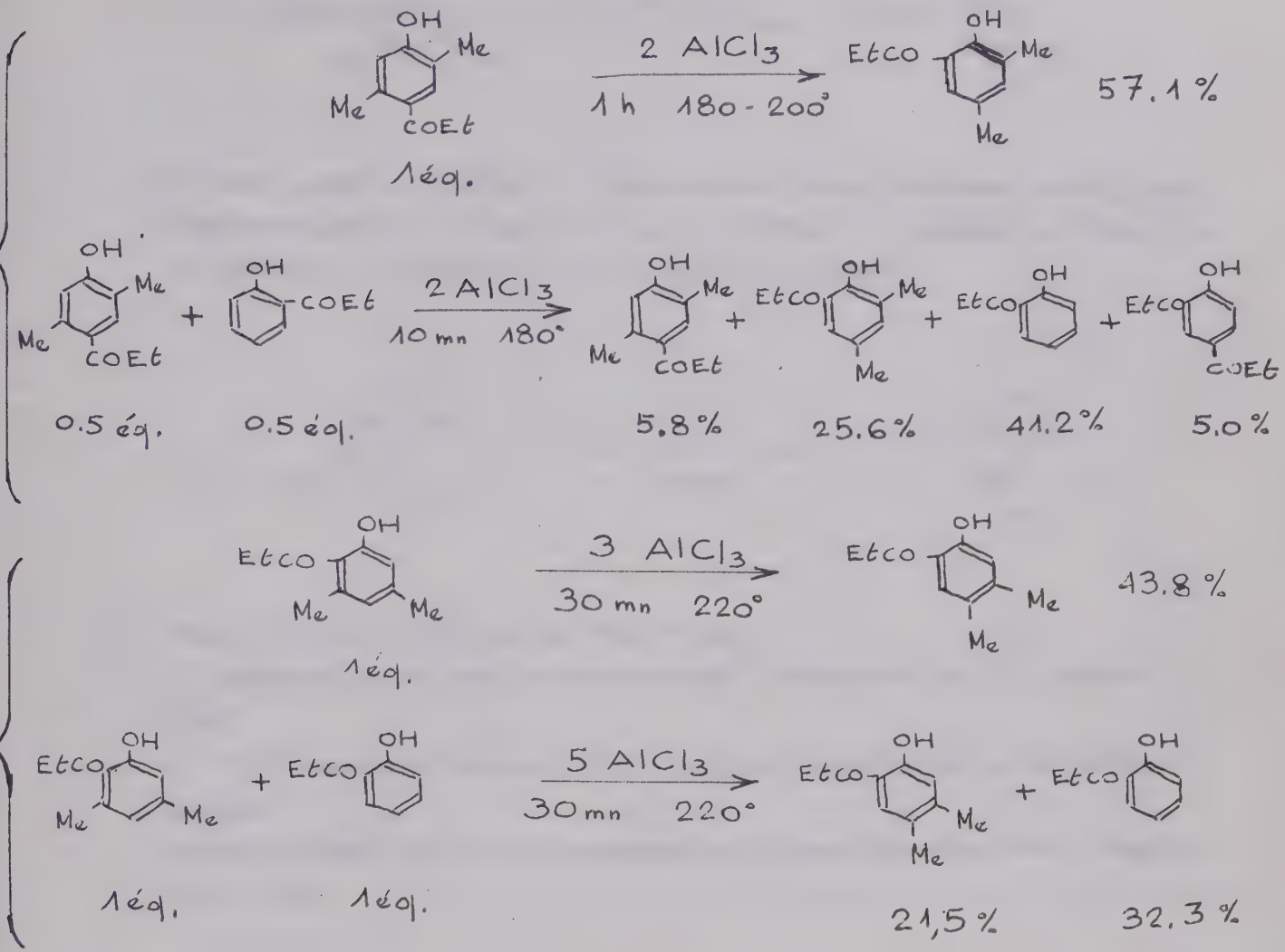
Le trait essentiel de toutes ces isomérisations est la formation d'un ion carbonium, suivi par une transposition du type Wagner et Meerwein (48 d).



Ces transpositions sont réunies dans les déplacements 1-2 de Whitmore (61-65-94-95). La formation de l'ion carbonium est précédée par l'addition d'un proton H^+ sur une double liaison; la protonation du noyau est réalisée en milieu fortement acide $H^+Al_2Cl_7^-$ ($HCl + Al_2Cl_6$) (attaque électrophile). Le groupe méthyle et sa paire d'électrons se déplacent sur l'atome de carbone voisin. La stabilisation de l'ensemble est obtenue par expulsion du proton et rabattement du doublet libéré. L'ion dans lequel les électrons sont répartis sur 5 atomes de carbone, très instable, cède facilement un proton. Ces transformations interviennent le plus souvent de manière concertée, le méthyle et son doublet mobiles étant attirés vers l'autre atome de carbone au fur et à mesure que l'hydrogène s'en éloigne. Le méthyle qui migre n'est jamais indépendant du reste de la molécule, et cette transformation peut inclure l'état de transition indiqué, dit ion synartétique.

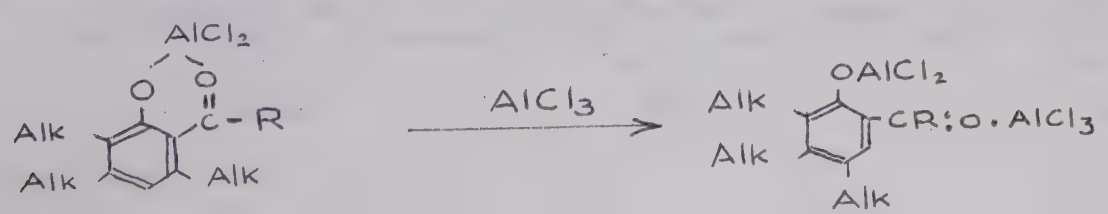


Deux séries de réactions dans lesquelles nous avons introduit un "accepteur" de groupements alkyles, illustrent le caractère intramoléculaire de cette migration.

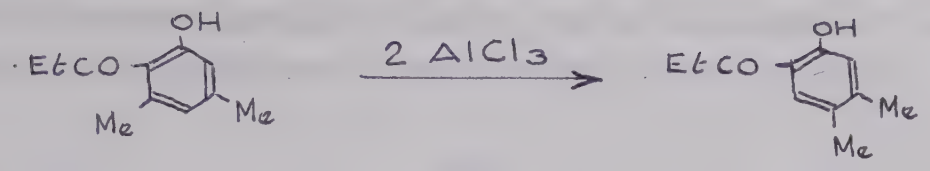


Ces expériences confirment le déplacement intramoléculaire 1-2 du méthyle. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'autres acylphénols méthylés dans la masse liquide en réaction, ni dans les vapeurs acides qui se dégagent. Il n'y a donc aucune fixation du méthyle sur l'accepteur, le propionyl-2 phénol. Dans ces réactions on observe la formation de goudrons importants.

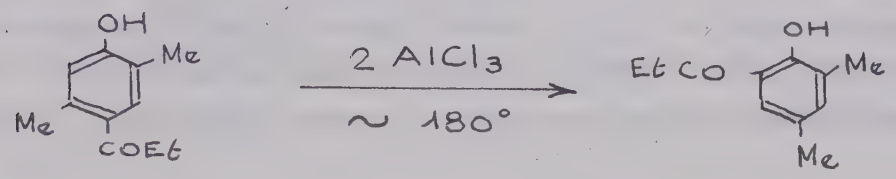
Dans les acylphénols, les groupes hydroxy et carbonyle utilisent habituellement chacun une mole de $AlCl_3$. Si on admet la présence du complexe I, on peut aussi expliquer cette transposition par la formation intermédiaire du complexe 2, en présence d'une seconde mole d'acide de Lewis. L'encombrement stérique ainsi induit en ortho du groupe alkyle migrateur favorise le départ de celui-ci en méta.



Ainsi l'isomérisation suivante est obtenue avec un rendement quantitatif.



De même, grâce au diméthyl-2,5 propionyl-6 phénol récemment isolé, nous comprenons mieux la transformation du diméthyl-2,5 propionyl-4 phénol en le diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol quantitativement.

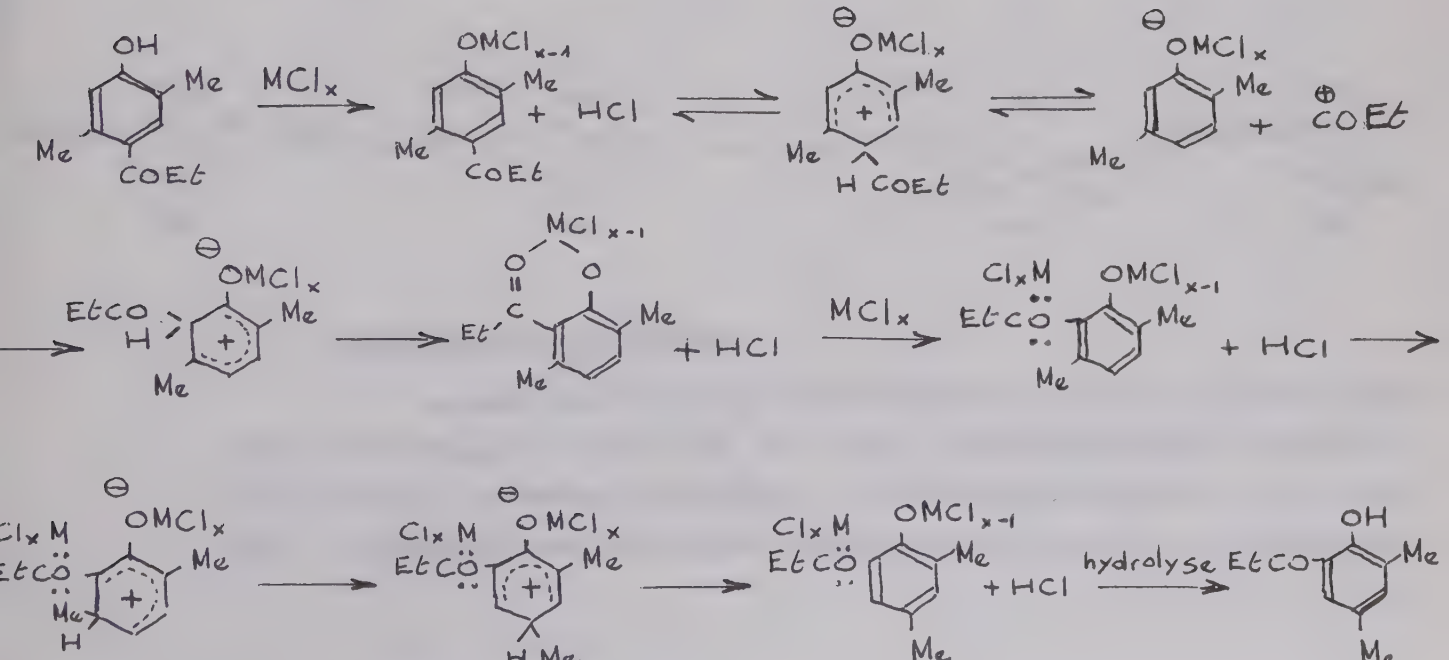


Cette réaction s'effectue en deux étapes :

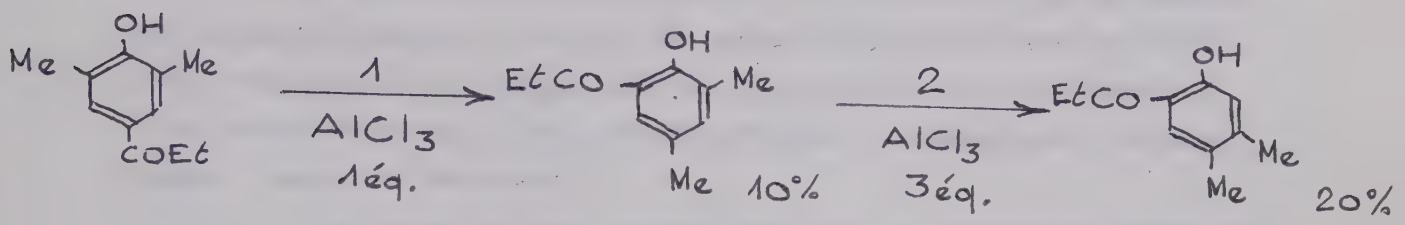
1 - Déplacement intermoléculaire de RCO^+ conditionné par la présence d'HCl.

2 - Déplacement intramoléculaire du groupe alcoyle selon un mécanisme de Whitmore.

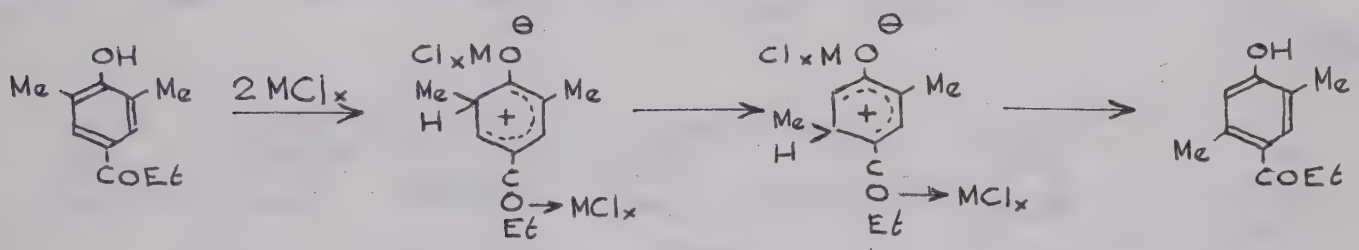
On peut résumer de la façon suivante cette réaction effectuée à température élevée.



Cependant, deux composés très stables subissent aussi dans des conditions drastiques, une isomérisation, en donnant également beaucoup de goudron. L'effet fortement inductif de $-OAlCl_2$ est efficace surtout en position ortho, ce qui conditionne la stabilité des acylphénols ortho.

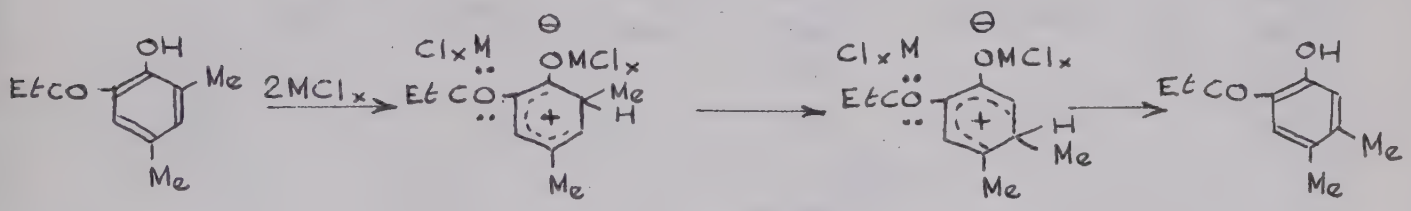


Pour le diméthyl-2,6 propionyl-4 phénol, il faut qu'il ait échange successif des groupes $\overset{+}{C}OR$ et R^+, dans l'étape 1. Il y a d'abord déplacement d'un méthyle selon Whitmore, puis le nouvel acylphénol obtenu élabore le diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol, ce que nous avons vu précédemment.



Ainsi la migration du groupe méthyle de 6 en 4, donc méta en apparence, s'explique par deux glissements ortho successifs.

L'effet de la température et de l'excès de $AlCl_3$ conditionnent la transformation suivante.



2°) - Migration des tert-butyles

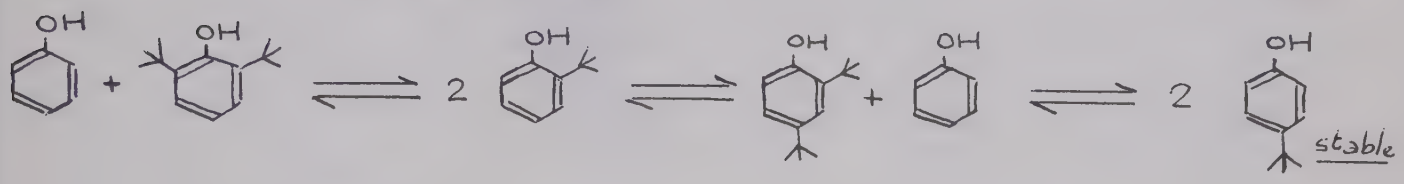
La mobilité des groupes tert-butyles par contre est très grande, même en solution à 20° avec MCl_x dans $MeNO_2$. Parfois même elle précède la transposition. Le cation tert-butyle se forme très facilement. Si l'on compare la situation des carbocations méthyle et tert-butyle, on constate que

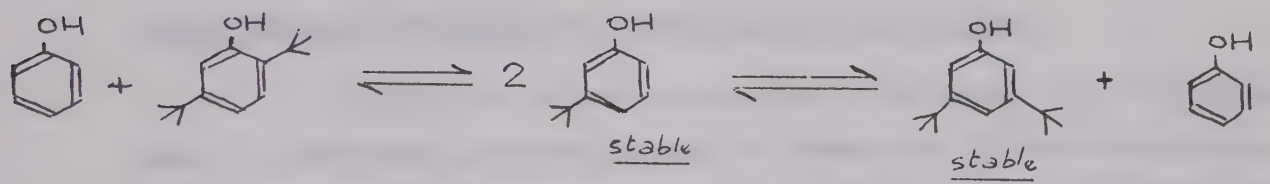
le second est très avantagé par l'effet inducteur des trois substituants méthyle. Il sera donc plus stable. Remarquons que dans le cation tert-butyle, l'hyperconjugaison des neuf liaisons C-H contribue aussi à la stabilisation (66).

Au point de vue électronique, la stabilité d'un carbocation sera augmentée par tout ce qui lui permet de survivre avec ses 6 électrons seulement et sa charge, soit en lui fournissant des électrons (par effet inducteur), soit en répartissant la charge sur plusieurs atomes (par effet mésomère).

La migration des tert-butyles revêt un caractère intermoléculaire. L'élimination est très facile en ortho, jamais en méta, très rarement en para. En solution dans $MeNO_2$, nous obtenons

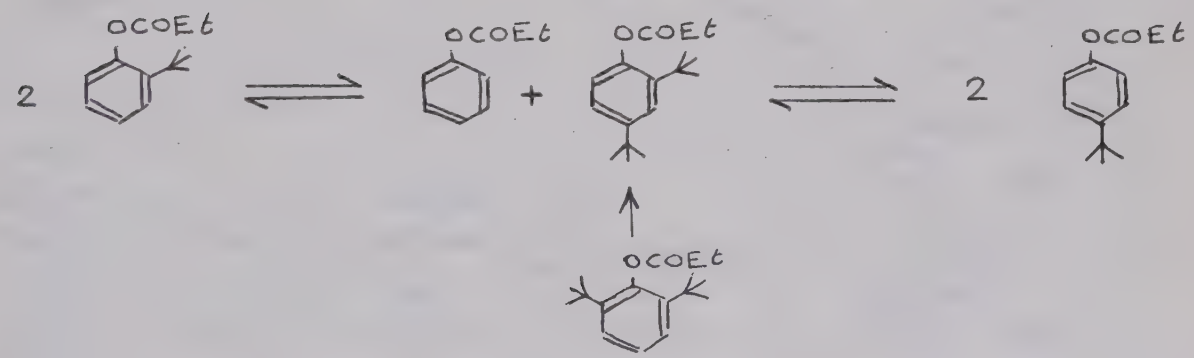
sur les phénols (avec tous catalyseurs "acides de Lewis")





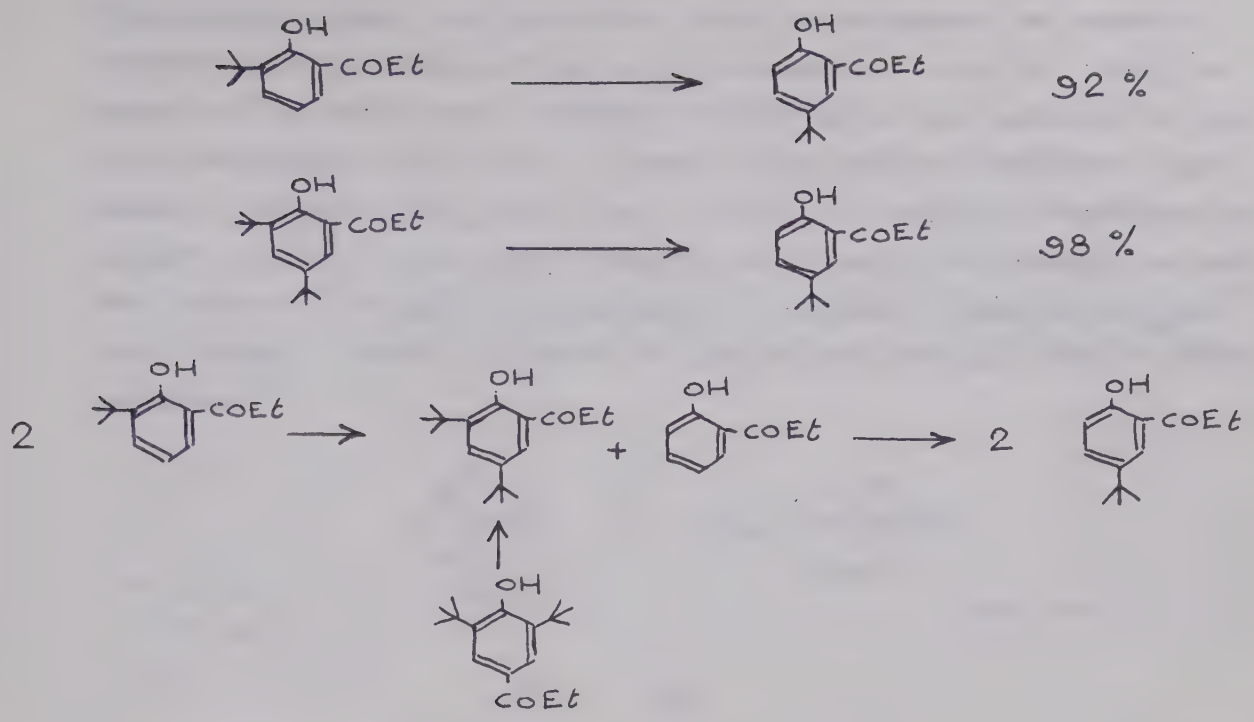
sur les esters (avant Fries, avec $AlCl_3$, $ZrCl_4$, ...)

a) - scission, puis réalkylation



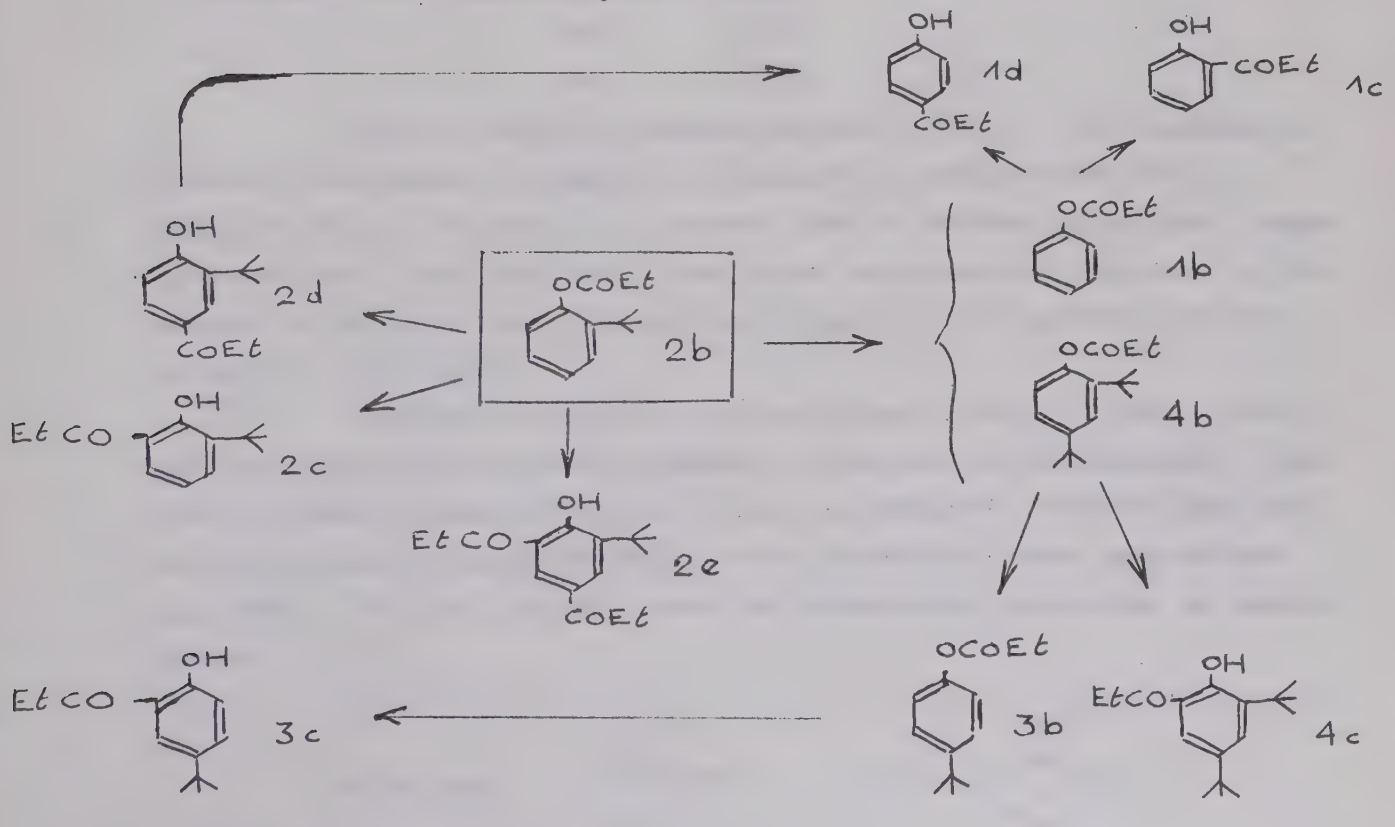
b) - scission, puis élimination

sur les acylphénols (avec $AlCl_3$, $ZrCl_4$, ...)

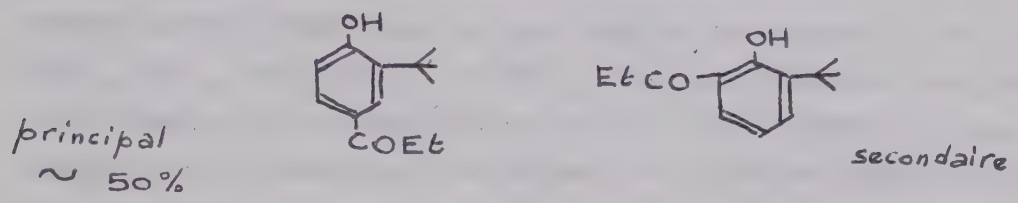


REPARTITION DES ORIENTATIONS EN FONCTION DES CATALYSEURS

La réaction de Fries appliquée au propionate de tert-butyle-2 phényle, effectuée en milieu solvant en présence de divers catalyseurs, peut conduire à de nombreux composés. Le schéma ci-dessous rassemble les diverses transformations possibles.



L'ester 2b, traité par $TiCl_4$ ou $NbCl_5$, en solution dans un nitroalcane ou dans le nitrobenzène, donne exclusivement les produits attendus dans une transposition de Fries normale (2c et 2d). $TaCl_5$ se comporte de la même façon, mais déjà élabore de petites quantités de produits secondaires (1d et 3c). L'emploi d'un excès de catalyseur (par exemple 2 moles de $TiCl_4$ pour 1 mole d'ester) en milieu nitrométhane, ou la mise en oeuvre d'une autre catégorie de solvant (par exemple, un solvant chloré aliphatique ou aromatique, en utilisant 1 mole de $TiCl_4$ par mole d'ester), conduit à toutes les possibilités décrites dans le schéma précédent.



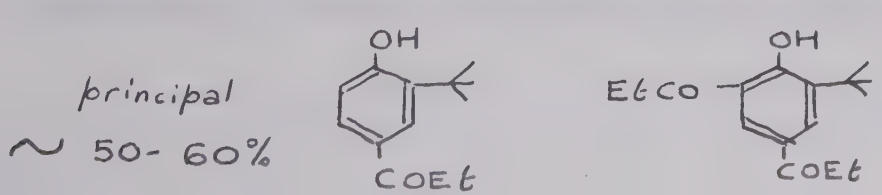
	IV A	V A	
4° période	Ti		$3d^2 4s^2$
5° période		Nb	$4d^4 5s^1$
6° période		Ta	$5d^3 6s^2$

Les électronégativités de ces éléments sont comparables (échelle de Pauling)

Ti	1,32
Nb	1,23
Ta	1,33

Par leur degré de valence maximum (4 ou 5), ils exercent la fonction métalloïde et forment des combinaisons homopolaires ($TiCl_4$, $NbCl_5$ et $TaCl_5$). De plus, ils occupent dans le tableau périodique (cases A respectives) les premières places comme catalyseurs actifs dans les réactions de Friedel-Crafts. Ce sont les éléments les plus légers de leurs catégories respectives.

D'autres catalyseurs plus énergiques ($ReCl_5$ et $SbCl_5$) donnent principalement et très rapidement la réaction de Fries normale (tels ceux du premier groupe déjà cités) avec une majorité de dérivé para avec en plus de faibles quantités de produits secondaires comme ceux obtenus avec $TaCl_5$. De plus, on isole dans les produits de la réaction un composé diacylé.



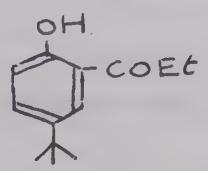
Ces réactions donnent beaucoup de goudron. Ceci est dû à la rapidite à laquelle toutes ces réactions sont achevées ($\swarrow$ 5 mn).

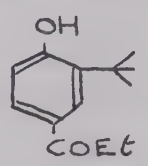
	VII A	V B	
5° période		Sb	$5s^2 5p^3$
6° période	Re		$5d^5 6s^2$

Ces éléments figurent en bas des tableaux. Ce sont des éléments lourds, mais aussi les seuls catalyseurs actifs de Friedel-Crafts dans leurs cases respectives.

Cependant, en milieu nitrométhane, divers acides de Lewis conduisent préférentiellement au tert-butyl-4 propionyl-2 (3c). Ce sont $AlCl_3$, $FeCl_3$, $GaCl_3$, $ZrCl_4$ et $SnCl_4$. Tous ces chlorures sont homopolaires. Ces éléments ont un caractère métallique plus accentué que ceux du premier groupe et se situent dans les milieux des diverses cases de la classification périodique.

~ 55 - 75 %





~ 5 à 25 %

	IV A	VIII	III B	IV B
3° période			Al	
4° période		Fe	Ga	
5° période	Zr			Sn

Al	$3s^2 3p^1$
Fe	$3d^6 4s^2$
Ga	$4s^2 4p^1$
Zr	$4d^2 5s^2$
Sn	$5s^2 5p^2$

Enfin, un groupe de chlorures inactifs, BCl_3, $SiCl_4$ et PCl_5, appartenant tous aux tableaux B.

	III B	IV B	V B		électronégativité (Pauling)	
2° période	B			$2s^2 2p^1$	B	2,01
3° période		Si		$3s^2 3p^2$	Si	1,74
"			P	$3s^2 3p^3$	P	2,06

Nature métalloïdique - premiers catalyseurs de leurs catégories - petite

masse - appartiennent tous à une courte période. On doit encore rattacher à cette catégorie Hf.

$$Hf \quad 5d^2 6s^2$$

En maintenant la réaction en milieu nitrométhane, mais en modifiant la nature de l'atome d'halogène des acides de Lewis (F. Br au lieu de Cl), on observe des changements profonds dans les résultats. On remarque qu'il n'y a pas de différence importante entre chlorures et bromures, mais que les fluorures s'en distinguent de façon très nette.

exemple :

code	nature de la réaction
I	Fries normal
II	Fries avec isomérisation importante
III	Fries normal très rapide
IV	aucune réaction de Fries

	Al	Sb	B
F	IV	II faibles rendements (goudron)	II
Cl	II	III (goudron)	IV
Br	II faibles rendements (goudron)	$SbBr^5$ introuvable dans le commerce	IV

Nous avons donc pu constater qu'il existe des différences fondamentales entre les groupes méthyle et tert-butyle. Pour le premier les migrations sont difficiles, elles se produisent toujours <u>après</u> la réaction de Fries et leur ampleur est limitée à un glissement ortho. Pour le second, les migrations se produisent avec une grande facilité. On les observe souvent préalablement à la réaction de Fries. Leur orientation n'est pas limitée à la position voisine, mais peut s'observer en méta, par exemple de 2 vers 4.

Les deux ont en commun d'être provoqués par une compression stérique, mais le mécanisme est intramoléculaire pour le méthyle, intermoléculaire pour le tert-butyle.

3°) - EXPOSE DES RESULTATS

Les esters de tertiobutylphényles ont retenu l'attention des biochimistes. Les acétates de tertiobutyl-4 phényles possédant un groupe méthyle ou un atome d'halogène en position ortho de la fonction ester furent essayés comme insecticides (67). L'hydrolyse des acétates de tertiobutyl-3 phényle (68) et tertiobutyl-4 phényle (68 à 70), par diverses diastases, a été étudiée. Cependant, peu de travaux ont été réalisés sur la transposition de Fries des esters de tertiobutylphényles. La transposition du dichloroacétate de tertiobutyl-4 phényle (71) et celle du β-diméthylacrylate (72) conduisent aux dérivés ortho attendus. Il en est de même pour la transposition du dichloroacétate de méthyl-3 tertiobutyl-6 phényle (71) et de celle de l'ester dichlorocrotonique (72). Divers esters de chloro-2 tertiobutyl-4 phényles (72) ont été traités selon Fries et ont conduit aux acylphénols attendus. KOBSA (24), en irradiant divers benzoates de tertiobutyl-4 phényles obtient les hydroxy-2 tertiobutyl-5 benzophénones correspondantes. FINNEGAN et KNUTSON (37) réalisent également quelques réactions photo-Fries sur divers esters de ditertiobutyl-3,5 phényles.

Aucune étude d'ensemble sur la transposition de Fries d'esters de mono et de di-tertiobutylphényles n'ayant été faite, celle des esters propioniques constituera l'objet de notre travail. Cette étude fait suite à différents travaux sur la réaction de Fries (44), dont une partie a été publiée récemment (53).

CHOIX D'UN SOLVANT

Nous opérons généralement en solution dans le nitrométhane. C'est un solvant assez dissociant (73). Les réactions d'association sont fréquentes, car le nitrométhane a un faible pouvoir solvatant (73 à 75) malgré la valeur élevée de sa constante diélectrique ($\varepsilon = 38,5$) (76). Si le nitrobenzène a été largement employé comme solvant dans les réactions de FRIEDEL-CRAFTS et de FRIES, le nitrométhane, par contre, semble être utilisé pour la première fois. Il donne des complexes stables avec les acides de Lewis, tels que $AlCl_3.CH_3NO_2$, $TiCl_4.2\ CH_3NO_2$ $SbCl_5.CH_3NO_2$ (77), et également avec $FeCl_3$ (78). Les liaisons sont de caractère électrostatique (77). D'autre part, le nitrométhane est relativement soluble dans l'eau (9,1 %) (79) et son point d'ébullition est peu élevé (E_{760} = IOI°2) (79), ce qui rend son élimination aisée.

TRANSPOSITION DES PROPIONATES DE MONO-TERTIO-BUTYLPHENYLES

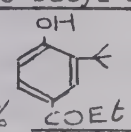
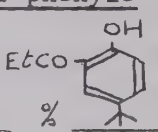
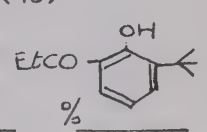
1°) - Essais préliminaires

Nous avons tout d'abord comparé l'action catalytique de divers acides de Lewis. Les proportions des réactifs généralement utilisées sont celles de d'ANS et ZIMMER (12), à savoir 1/3 de molécule d'ester pour 1/2 molécule de catalyseur. D'autre part, on met en oeuvre 3 parties de solvant pour 1 partie d'ester (cm3/g). La séparation des isomères ortho et para, ainsi que leur purification, sont réalisées de la manière habituelle (44).

La transposition du propionate de tertio-butyl-2 phényle catalysée par $TiCl_4$, élabore les ortho et paraacylphénols attendus. Cependant, l'emploi de $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ et $ZrCl_4$ conduit au tertiobutyl-4 propionyl-2 phénol. Ce phénomène sera élucidé plus loin dans une étude cinétique détaillée de la transposition du propionate de tertio-butyl-2 phényle. La transposition du propionate de tertio-butyl-3 phényle conduit uniquement au tertio-butyl-3 propionyl-6 phénol. Le dérivé acylé en para n'est pas obtenu par suite de l'encombrement stérique de cette position. Le propionate de tertio-butyl-4 phényle donne l'isomère ortho attendu.

Les résultats obtenus avec les esters de mono-tertio-butylphényles peuvent être résumés dans le tableau suivant. (TABLEAU III)

Transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-2 phényle (43)

conditions expérimentales	solvants	catalyseurs	% 	% 	% 
1 jour à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$(2/1) *	71.4	-	-
			72.2	-	-
			80.8	-	-
1 jour à 20°	$(CH_3)_2CO$	$TiCl_4$(2/1)	on récupère l'ester de départ		
2 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$(2/1)	61.0	-	-
4 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$(2/1)	50.9	-	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$(2/1)	41.6	-	-
			38.0	-	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$(1/1)	32.1	-	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$SnCl_4$	13.4	49.0	-
2 jours à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	-	52.5	-
8 jours à 20°	$C_6H_5NO_2$	$AlCl_3$	2.9	-	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	-	44.7	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$FeCl_3$	-	52.5	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$ZrCl_4$	-	71	-
2 h à 60°	-	$TiCl_4$	20.9	-	17.0
2 h à 100°	-	$TiCl_4$	7.8	-	21.0

Transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-3 phényle

conditions expérimentales	solvants	catalyseurs	EtCO (OH, tBu) %
1 jour à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	66.4
1 jour à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$	84
26 h à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$	9I
2 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$	84
2 jours à 20°	CH_3NO_2	$SnCl_4$	35,4
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	8I.5

Transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-4 phényle

conditions expérimentales	solvants	catalyseurs	EtCO (OH) %
8 jours à 20°	$C_6H_5NO_2$	$AlCl_3$	44.6
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	4I.6
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$FeCl_3$	45
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$	77.9
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$SnCl_4$	70.I
2 h à 50°	-	$AlCl_3$	20
6 1/2 à 50°	$C_6H_5NO_2$	$AlCl_3$	50
2 1/2 à 65°	-	$TiCl_4$	3I
I 1/2 à 70°	-	$SnCl_4$	8.9
2 h à 100°	-	$TiCl_4$	62.5
I 3/4 à 100°	-	$SnCl_4$	26.6

Ces tableaux appellent quelques commentaires. Nous remarquons que la transposition du propionate de tertio-butyl-2 phényle, effectuée en présence de $TiCl_4$, conduit à des rendements élevés en isomère para. Ce résultat n'était pas évident, car nous avions établi antérieurement que ce catalyseur favorisait, en l'absence de solvant, les isomères acylés en ortho (16). Ce sont certainement les conditions plus douces de la réaction en solution qui déterminent cette orientation (43). $SnCl_4$ et $TiCl_4$ favorisent grandement la transposition du propionate de tertio-butyl-4 phényle en solution dans le nitrométhane.

* le rapport catalyseur/ester est ici de 2/I.

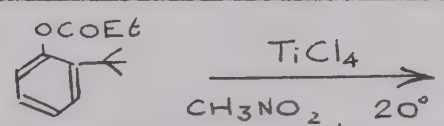
2°) - Transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-2 phényle

L'objet de cette étude est d'expliquer la formation des composés inattendus dans cette réaction. Dans celle-ci, on met en oeuvre des quantités égales d'ester et de catalyseur. La température est fixée à 20°. Le solvant employé est le nitrométhane. L'évolution des mélanges réactionnels est suivie analytiquement.

REACTION NORMALE

Une réaction de Fries classique est obtenue avec $TiCl_4$, $NbCl_5$ et $TaCl_5$. Avec $TiCl_4$, on obtient les acylphénols attendus dans toute transposition de Fries normale. Ces composés sont dénommés 2c et 2d dans le tableau de numérotage de référence. La réaction est pratiquement achevée en 6 heures. On remarque la grande stabilité des deux acylphénols formés dans les conditions de la réaction. L'élévation de la température accélère la réaction, mais cette modification n'est pas bénéfique.

TABLEAU IV



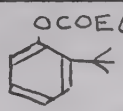
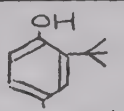
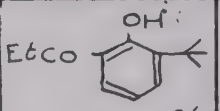
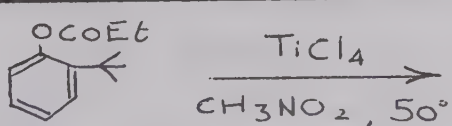
durée de l'expérience	 %	 %	 %
1 heure	43	29.8	7.9
3 heures	16	45.5	10.2
6 heures	6	55.6	13
1 jour	0	54.5	14.9
21 jours		52.5	15.0

TABLEAU V



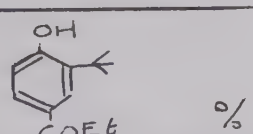
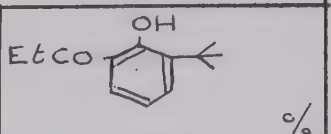
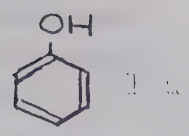
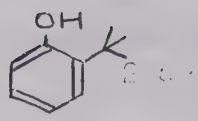
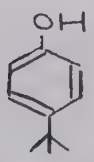
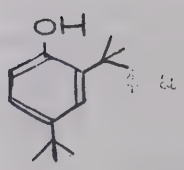
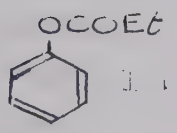
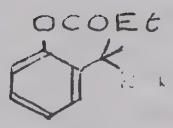
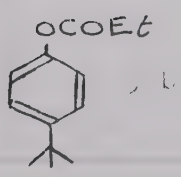
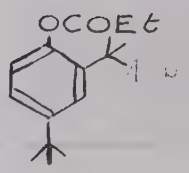
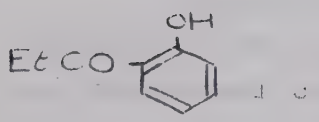
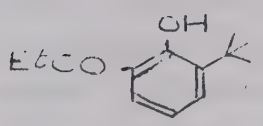
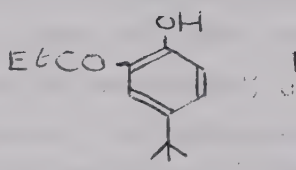
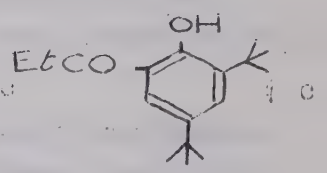
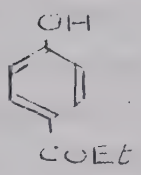
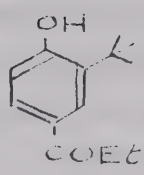
durée de l'expérience	 %	 %
1 heure	39.8	I7.3
3 heures	42.0	I8.I
7 heures	34.2	I5.9

TABLEAU VI

Numérotage de référance

	1	2	3	4
	sans t-Bu	t-Bu en o	t-Bu en p	t-Bu en o + p
a phénols libres				
b esters				
c propionyle ortho				
d propionyle para				

Transposition de Fries { ortho : b ⟶ c ; para : b ⟶ d }

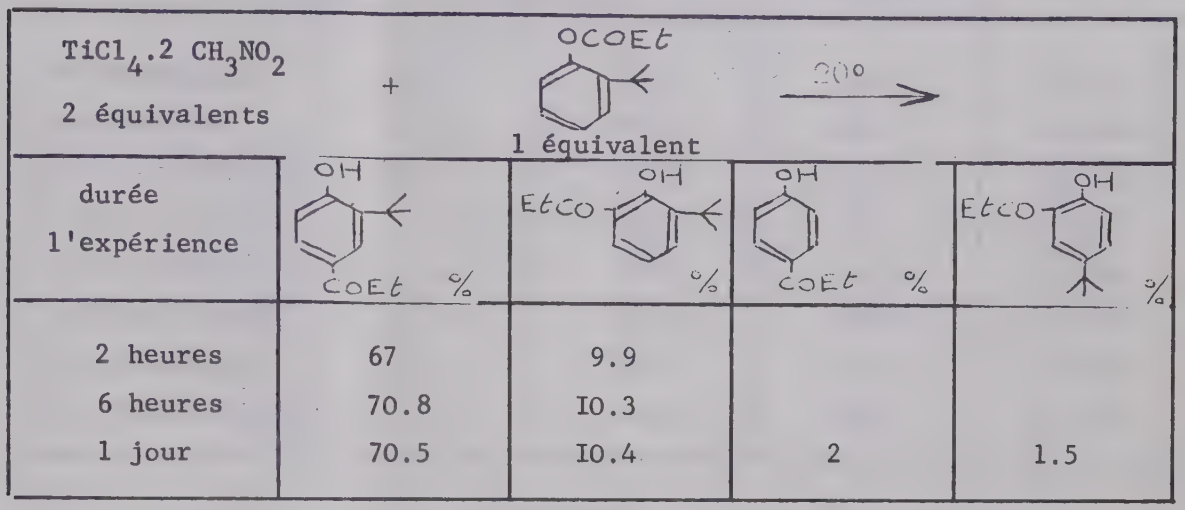
Elimination de t-Bu : 2 ⟶ 1

Isomérisation de t-Bu (migration) : 2 ⟶ 3

Alkylation para : 2 ⟶ 4

Nous avons tenté d'accroître le rendement en ortho, en maintenant l'ester en présence d'un large excès de catalyseur. L'introduction de l'ester dans 2 équivalents du complexe $TiCl_4.2\ CH_3NO_2$ ne conduit pas au résultat espéré. Cependant la réaction est accélérée et la teneur en para est améliorée. Quelques composés non habituels sont décelés dans les produits formés.

TABLEAU VII



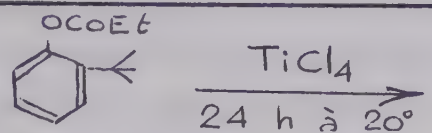
Poursuivant l'étude de cette réaction en présence de $TiCl_4$, nous avons étendu les expériences à d'autres solvants, des solvants nitrés, puis des solvants chlorés, aliphatiques et aromatiques.

Dans la série des nitroalcanes, les rendements en acylphénols décroissent au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne carbonée du solvant. L'emploi des solvants nitrés cycliques est intéressante. Le nitrobenzène se comporte comme le nitrométhane dans la transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-2 phényle catalysée par $TiCl_4$. Cependant, le bas point d'ébullition du nitrométhane, ainsi que sa solubilité dans l'eau le feront préférer au nitrobenzène dans les essais préparatifs, pour la facilité d'isolement des acylphénols. Le nitrocyclohexane conduit à des résultats voisins de ceux obtenus avec le nitro-1 propane.

Nous avons substitué divers autres solvants au nitrométhane. Certains sont très peu polaires, tel l'éther de pétrole, d'autres sont assez dissociants, tels l'acétone et l'acétonitrile. Dans tous les cas, la transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-2 phényle catalysée par $TiCl_4$ n'a pas lieu. On récupère l'ester quantitativement.

En mettant en oeuvre certains autres solvants très utilisés dans les réactions de Fries et de Friedel-Crafts, la transposition a lieu. Cependant, dans ces conditions, les acylphénols ortho et para normalement attendus sont accompagnés de divers autres composés hydroxycarbonylés.

TABLEAU VIII



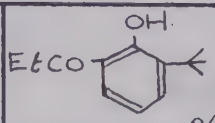
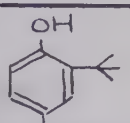
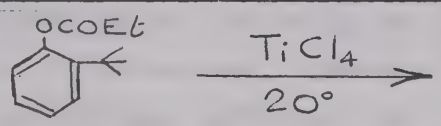
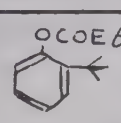
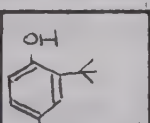
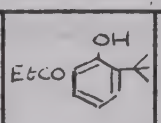
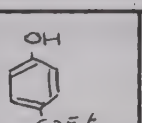
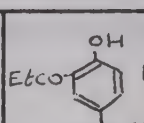
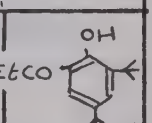
solvant mis en oeuvre	 %	 %	ortho + para %	ortho / para
nitrométhane	I4.9	54.5	69.4	0.274
nitroéthane	II.7	49.5	6I.2	0.236
nitro-1 propane	II.I	45.9	57.0	0.242
nitro-1 butane	9.6	42.9	52.5	0.223
nitro-1 pentane	9.6	37.8	47.4	0.254
nitro-1 hexane	5.2	26.6	3I.8	0.I95
nitrobenzène	I7.I	50.7	67.8	0.337
nitrocyclohexane	8.2	46.6	54.8	0.I76

TABLEAU IX

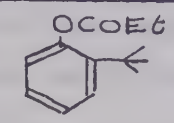


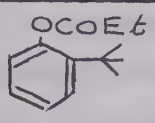
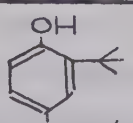
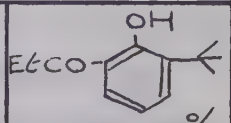
solvant	Durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %	 %
monochloro-	1 jour	43	23.9	7.6			
benzène	7 jours	1	33.9	I2.I	I.7	2	4.I
dichloro-	1 jour	10	33	I4.I			3.5
éthane	7 jours	0	33.2	6.7	I.4	4.I	6.2
tétrachloro-	1 jour	53	I6.3	5.7			
éthane	7 jours	0	27.5	9.6	I	I.3	3.I
sulfure de	1 jour	97					
carbone	7 jours	I8	44.8	I0.9			2

Tous ces résultats nous montrent le choix judicieux du nitrométhane et son intérêt qu'il peut présenter dans les réactions de Friedel-Crafts.

L'action du pentachlorure de niobium sur l'ester 2b en solution dans le nitrométhane conduit également aux deux acylphénols normaux. $NbCl_5$ donne un rendement en dérivé ortho sensiblement équivalent à celui obtenu avec $TiCl_4$, mais moins de para. La réaction est pratiquement achevée en 6 heures.

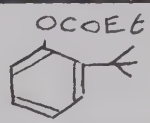
TABLEAU X

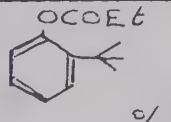
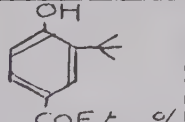
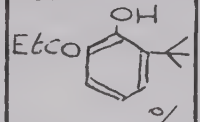
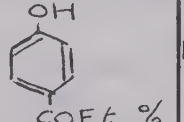
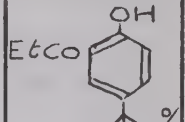


durée de l'expérience	 %	 %	 %
1 heure	5	I8.3	II.3
3 heures	1	3I.2	-
6 heures		34.3	26.0
5 jours		35.5	24.6

La transposition de l'ester 2b par $TaCl_5$ conduit également aux phénols 2c et 2d . En 30 minutes, l'ester a totalement disparu. La réaction cependant se développe grâce aux ions formés dans le clivage de l'ester. La présence de produits secondaires est également confirmée.

TABLEAU XI



durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %
1 heure	1	25.8	9.9		
2 heures		-	I4.6		
3 heures		36.4	-		
12 heures		43.8	8.8	I.4	3.6
1 jour		48.9	5.5	I.4	3.4
3 jours		49.9	6.I	I.8	4.7

REACTIONS AVEC MIGRATION DE GROUPES ALKYLES

Ces réactions sont favorisées par $AlCl_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$ et $SnCl_4$, et, à un degré moindre, par $SbCl_5$ et $ReCl_5$. La formation du phénol 3c a trois origines principales :

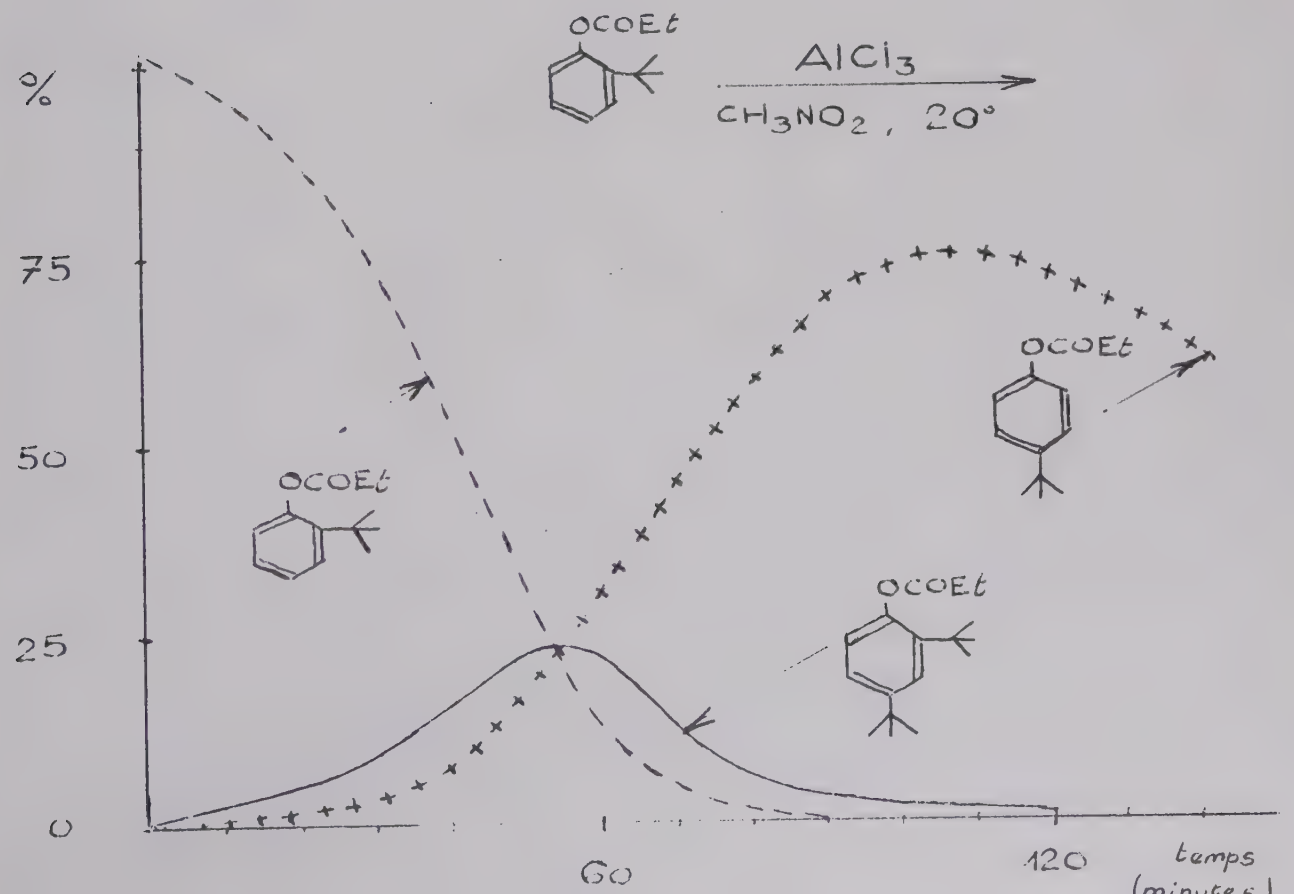
- isomérisation de l'ester 2b en 3b, lequel conduira à l'acylphénol 3c.

- isomérisation du phénol 2a obtenu dans la coupure de l'ester 2b, en phénol 3a lequel, par acylation ultérieure, fournira 3c.

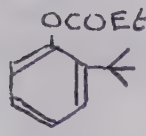
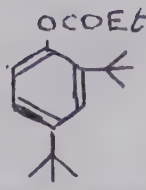
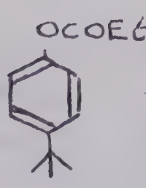
- migration ou élimination d'alkyle sur les cétones 2c et 4c formées dans le milieu.

Nous avons vu, dans un précédent tableau, que les autres agents produisent à côté de faibles quantités de 2d et éventuellement de 2c, principalement du phénol 3c. Nous avons repris cette étude systématiquement en identifiant et en dosant tous les composés formés au cours de ces réactions.

Quand on traite le propionate de tertio-butyl-2 phényle par $AlCl_3$ on met d'abord en évidence la formation du propionate de di-tertio-butyl-2,4 phényle 4b, puis celle du propionate du tertio-butyl-4 phényle 3b . La transposition de Fries se développe lentement durant les deux premières heures de la réaction, ce qui permet de suivre l'évolution des esters.

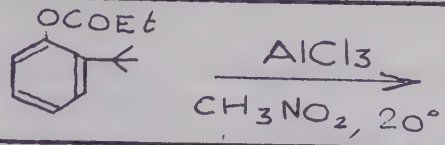


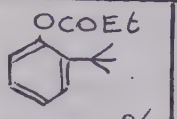
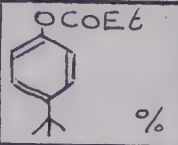
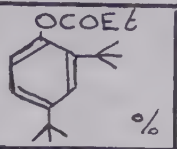
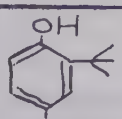
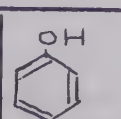
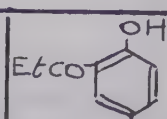
Les teneurs suivantes en les différents esters sont significatives

durée de l'expérience				bilan total ester
50 mn	30 %	25 %	I9 %	74 %
100 mn	0	3,5 %	73 %	76,5 %

L'examen de leur apparition en fonction du temps (voir graphique) prouve que l'isomérisation est réalisée par une substitution primaire en position 4, suivie d'une perte de t-Bu en 2. L'introduction de ce deuxième alkyle ne peut se faire que par une élimination initiale, ce qui oblige à postuler la formation du propionate de phényle 1b, que nous n'avons pas isolé, mais dont la présence transitoire est justifiée par l'identification des propionylphénols 1c et 1d. Chacun des esters subit à son tour la transposition de Fries, de 4b vers 4c et de 3b vers 3c. L'ensemble de ces réactions est représenté par le schéma décrit à la page 24.

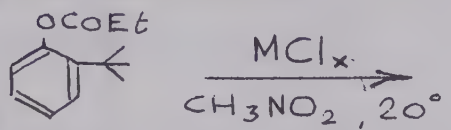
TABLEAU XII



durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %	 %
10 minutes	93	0	0,3			
20 minutes	89	0,6	4,7			
30 minutes	73	3	9			
40 minutes	53	7	22			
50 minutes	30	I9	25			
60 minutes	I2	35	24	5,2		
70 minutes	5	46	I8			
80 minutes	I	58	I2			
90 minutes	0,5	60	7			
100 minutes	0,3	73	3,5			
110 minutes	0	6I	2			
120 minutes		64	2,5			
130 minutes		6I	2,4			
140 minutes		6I	I,8			
3 heures				8,3		
5 heures		47		8,6	1,2	
6 heures						27,5
7 heures		37		I0	2,0	
9 heures		28		9,1	1,9	
11 heures		26		9,6	2,4	
12 heures						38,3
18 heures						41,9
24 heures		19		9,8	2,6	45,8
36 heures						51,6
2 jours		11		9,6	3,5	53,2
3 jours		6		9,1	3,1	55,3
4 jours		3		10,5	3,8	56,3
5 jours		2,5		10,6	3,1	58,5
6 jours		4		10	3,9	57,7
7 jours		3		10,4	3,5	60,2
8 jours				11	3,8	64,7
9 jours						64,8
10 jours						66,4
11 jours						64,9
12 jours						64,8
13 jours						65,6
14 jours						66,4
15 jours						67,8

Divers catalyseurs se comportent comme $AlCl_3$ en milieu nitrométhane. Les deux tableaux suivants rassemblent les principaux résultats.

TABLEAU XIII



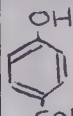
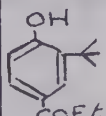
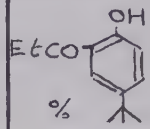
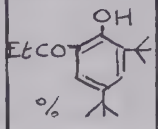
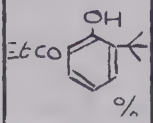
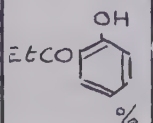
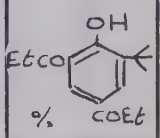
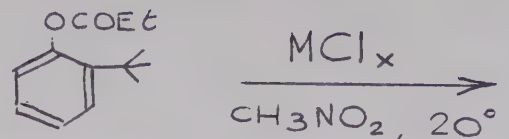
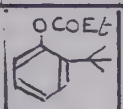
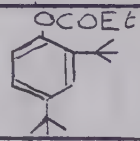
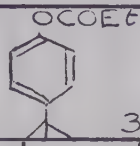
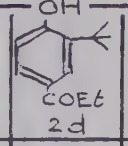
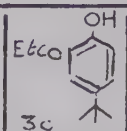
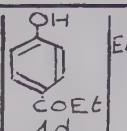
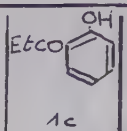
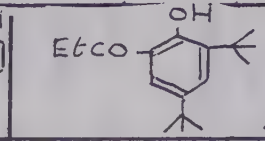
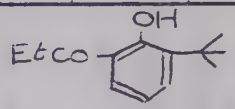
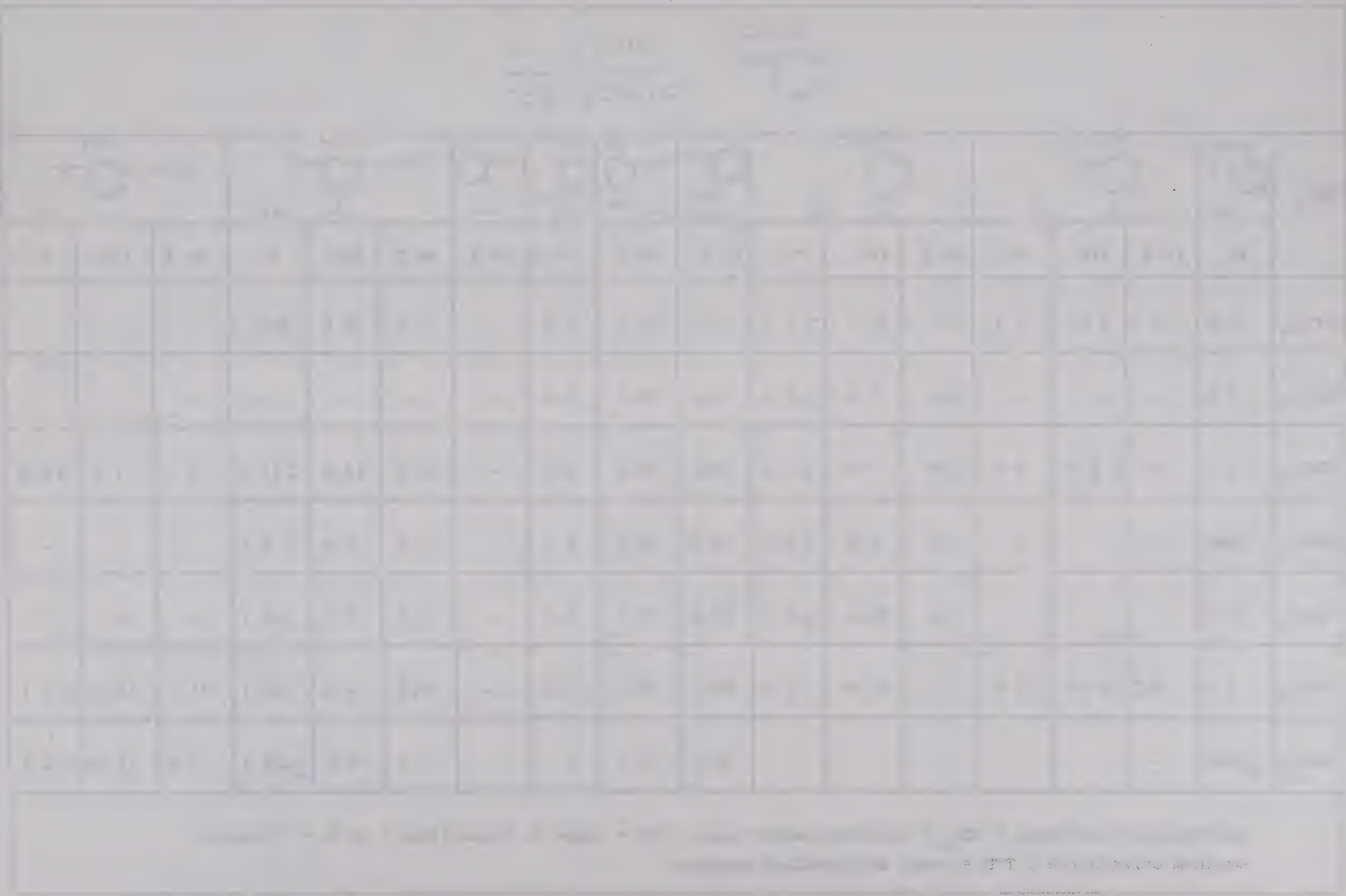
MCl_x	durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %
lCl_3	1 jour	2,6	9,8	45,8				
	2 jours	3,5	9,6	53,2				
	7 jours	3,5	10,4	60,2				
rCl_4	1 jour	0,8	1,0	11,3	6,6			
	2 jours	1,5	2,1	19,8	5,2			
	7 jours	4,6	3,3	63,2	4,2			
aCl_3	1 jour	2,8	14,0	22,4	11,7	2,7		
	2 jours	4,5	14,7	45,7	10,5			
	7 jours	4,7	14,7	72,7	4,4			
eCl_3	1 jour	4,3	16,7	36,0	7,9			
	2 jours	5,0	17,9	45,8	7,2			
	7 jours	4,7	16,1	51,0	5,5			
nCl_4	1 jour		21,0	3,0	16,1			
	2 jours		22,2	10,8	17,3			
	7 jours	4,9	25,0	52,9	5,9			
bCl_5	1 jour	2,4	52,3	5,7	6,8	1,4	3,4	6,8
	2 jours		44,5	11,3	8,3			6,4
	7 jours		45,0	10,8	3,5			5,5
eCl_5	1 jour		64,6	3,9	6,7	1,5		6,5
	2 jours		62,1	3,9	7,3	1,6		6,7
	9 jours		2,2	3,8	5,3			5,0

TABLEAU XIV



MCl_x	 2b		 4b		 3b			 2d	 3c	 1d	 1c	 4c			 2c		
	TD	FM %	TFM	TD	FM %	TFM	TD	FM %	FM %	FM %	FM %	FM %	TFM	TD	FM %	TFM	T
$ZrCl_4$	10 h	8	8 h	2 j	61	10 h	> 7 j	3,9	73,4	5,6	-	9,5	36 h	> 15 j	-	-	-
$AlCl_3$	2 h	-	-	-	60	3 h	> 7 j	11,0	67,8	3,9	-	-	-	-	-	-	-
$GaCl_3$	< 5 h	16	2 $\frac{1}{2}$ h	9 h	59	9 h	> 5 j	15,9	73,6	6,2	-	13,2	18 h	> 11 j	4	9 h	> 1 j
$FeCl_3$	30mn	-	-	-	53	1 h	> 6 j	18,8	51,0	6,1	-	17,4	1 h	> 9 j	-	-	-
$SnCl_4$	24 h	-	-	-	30	36 h	> 9 j	25,6	55,3	5,2	-	17,3	2 j	> 9 j	-	-	-
$SbCl_5$	1 h	0,5	15 mn	⩾ 1 h	1	45 mn	1 h	52,7	11,3	3,3	3,4	8,8	4 h	> 19 j	11,9	15 mn	> 1 j
$ReCl_5$	⩽ 15mn	-	-	-	-	-	-	65,5	3,9	-	-	7,3	48 h	> 20 j	3,4	15 mn	> 2 j

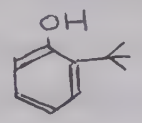
Abréviations utilisées : MCl_x = chlorures métalliques ; TD = temps de disparition ; FM % = formation maximum enregistrée ; TFM = temps de formation maximum.



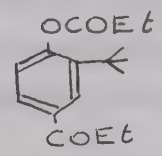
Le tableau N° XIV appelle quelques commentaires. On remarque la disparition assez rapide de l'ester 2b (30 mn à 24 h), pour donner deux réactions compétitives, à savoir la formation de l'ester isomère 3b (voir schéma), ou bien la transposition de Fries.

a) - Avec $ZrCl_4$, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$ et $SnCl_4$, la formation de l'ester 3b est prépondérante, ce qui explique le rendement élevé en acylphénol 3c, obtenu dans la transposition de Fries de cet ester. La teneur en ester 3b atteint son maximum lorsque l'ester 2b mis en oeuvre a disparu. La transposition de l'ester 3b nécessite une semaine pour être complète.

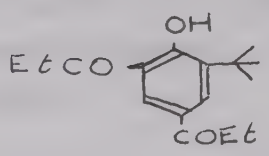
b) - Avec $SbCl_5$ et $ReCl_5$, la transposition de Fries prime sur l'isomérisation de l'ester 2b . Ces réactions sont rapides. Dans celles-ci, on obtient un rendement élevé en tertio-butyl-2 propionyl-4 phénol 2d. On isole également, à côté de tous les composés habituellement présents dans ces réactions un composé nouveau, le tertio-butyl-2 dipropionyl-4,6 phénol 2e.



2a



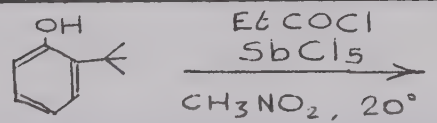
1e



2e

Ce composé est obtenu par acylation simultanée des positions ortho et para par rapport à l'hydroxyle du phénol 2a. Effectivement, le diacylphénol 2e est également obtenu par réaction de Friedel-Crafts. Le phénol 2a, en solution dans le nitrométhane, en présence de chlorure de propionyle et de $SbCl_5$, conduit aux phénols 2d et 2e. Le phénol 2d, placé dans les mêmes conditions, élabore surtout le céto-ester 1e .

TABLEAU XV



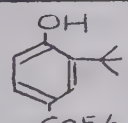
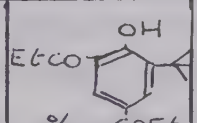
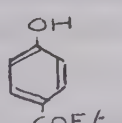
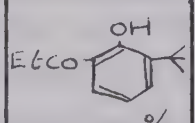
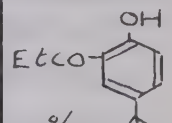
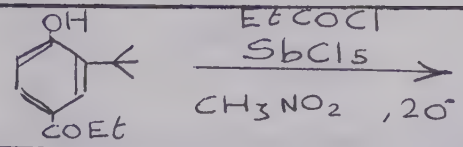
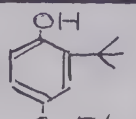
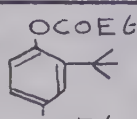
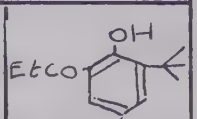
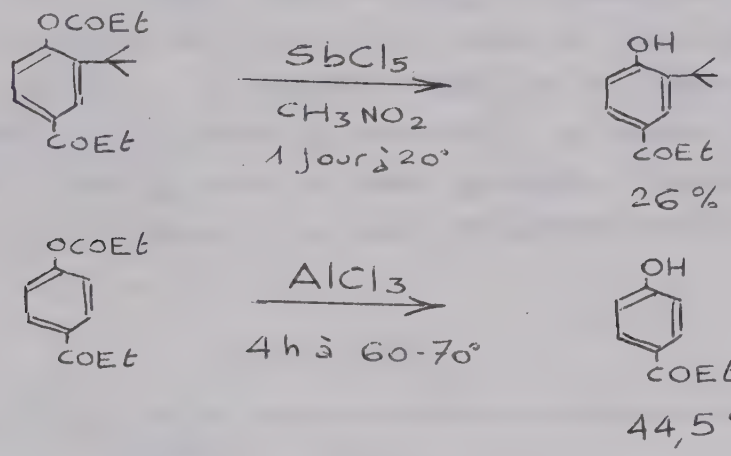
durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %
2 heures	55.8	5.6	1.5		
17 heures		8.1	3.4		
1 jour	55.9	9.9	3.0	2.2	
2 jours		15.9	4.5		
5 jours	55.7	19.8	5.0		2.8
12 jours	57.2	19.7	5.6		2.5

TABLEAU XVI



durée l'expérience	 %	 %	 %
5 heures	42.7	40.3	2.3
1 jour	47.3	13.1	5.1
4 jours	59.2	9.2	5.5

Le tertio-butyl-2 di-propionyl-4,6 phénol n'est pas obtenu par transposition du céto-ester. Nous savons en effet, que cette réaction n'a pas lieu si le reste phénolique porte un groupe propionyle (57). Effectivement, nous avons réalisé la transposition de deux céto-esters et nous avons constaté uniquement l'hydrolyse de ces derniers.



La présence du tertio-butyl-2 di-propionyl-4,6 phénol fournit un argument supplémentaire au caractère intermoléculaire de la réaction. Elle apporte aussi un second élément en faveur d'un mécanisme commun pour l'élaboration des ortho et para-acylphénols, le premier étant fourni par l'obtention des phénols 2c et 2d en traitant l'ester 2b par $TiCl_4$. En effet, dans les conditions de l'expérience, le phénol 2d ne s'isomérise pas en le phénol 2c. Le phénol 2d est relativement stable en présence des acides de Lewis. $AlCl_3$ favorise l'élimination du groupe tertio-butyle. Cette action est renforcée par l'emploi des hautes températures en l'absence de solvant.

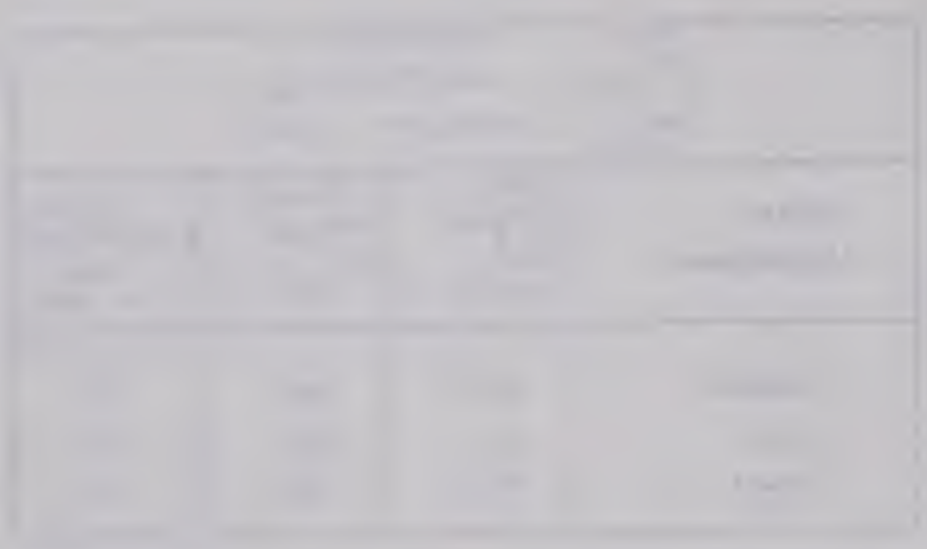
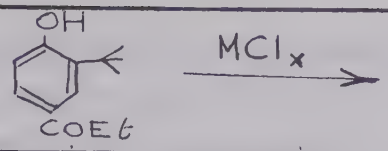
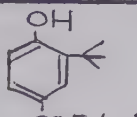
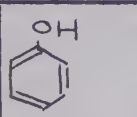
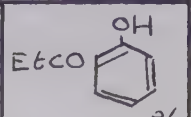


TABLEAU XVII



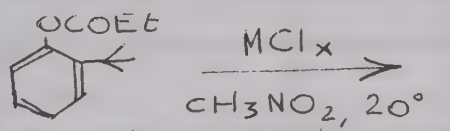
conditions expérimentales	solvants	MCl_x	 %	 %	 %
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	62.6	34.1	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$FeCl_3$	87.7	-	-
8 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$	97.5	-	-
15 mn à 170°	-	$AlCl_3$	-	66.1	13.2

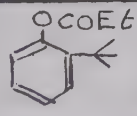
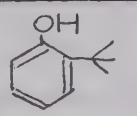
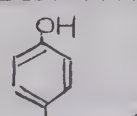
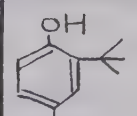
Un temps de contact prolongé de l'ester 2b avec $SbCl_5$ et $ReCl_5$ conduit à la formation de goudron abondant.

CATALYSEURS INACTIFS

Cette catégorie comporte les quatre chlorures suivants : PCl_5 , $SiCl_4$, BCl_3 et $HfCl_4$. PCl_5 et $SiCl_4$ ne donnent pas de complexes de coordination et sont sans action sur l'ester que l'on récupère quantitativement. Avec BCl_3 , on constate l'hydrolyse de l'ester 2b avec production du phénol correspondant 2a. Avec $HfCl_4$, on constate également la disparition de l'ester 2b, mais le phénol 2a obtenu s'isomérise en les phénols 3a et 4a . Cependant, on ne note pratiquement pas la présence d'acylphénol.

TABLEAU XVIII



MCl_x	durée l'expérience	 %	 %	 %	 %
BCl_3	10 minutes	22	70	-	-
	1 heure	1	62	-	-
	1 jour	0	13	-	-
	12 jours	goudron			
$HFCl_4$	1 jour	78	8	-	-
	7 jours	22	10	19	15
	20 jours	0,3	3	50	3

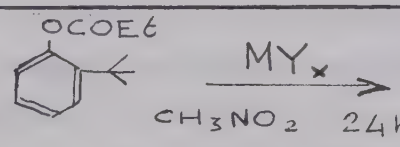
EMPLOI D'AUTRES HALOGENURES

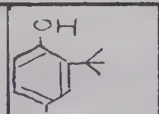
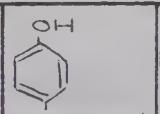
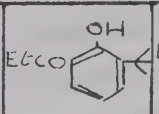
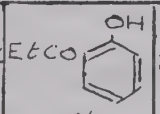
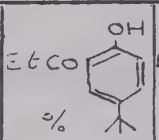
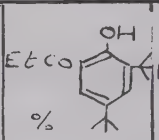
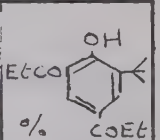
Poursuivant l'étude de la transposition du propionate de tertiobutyl-2 phényle, nous avons modifié la nature des halogénures mis en oeuvre. Nous avons comparé l'action des fluorures et des bromures à celle des chlorures précédemment utilisés et ceci pour divers éléments particulièrement significatifs. Les catalyseurs utilisés sont les suivants :

AlF_3	SbF_5	BF_3
$\underline{AlCl_3}$	$\underline{SbCl_5}$	$\underline{BCl_3}$
$AlBr_3$	$SbBr_5$	BBr_3

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats comparatifs obtenus avec ces catalyseurs. On utilise toujours une mole de catalyseur par mole d'ester. La réaction est effectuée en milieu nitrométhane, pendant 24 heures à 20°.

TABLEAU XIX



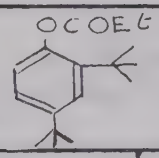
MY_x							
AlF_3	Aucune action. On récupère l'ester quantitativement						
$AlCl_3$	9.8	2.6	-	-	45.8	-	-
$AlBr_3$	10.5	-	-	-	2.3	7.4	-
SbF_5	15.1	6.4	-	-	40.9	4.6	-
$SbCl_5$	52.3	2.4	I.4	3.4	5.7	6.8	6.8
$SbBr_5$	Composé introuvable dans le commerce						
BF_3	24.6	I.I	4.3	-	I.3	5.6	-
BCl_3	Ces catalyseurs hydrolysent l'ester						
BBr_3							

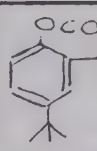
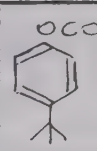
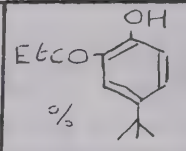
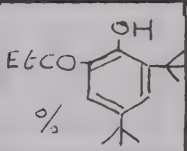
Le tableau N° XIX appelle quelques commentaires. Dans la série de l'aluminium, le fluorure est sans action sur l'ester. Le chlorure donne essentiellement le tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol (45 %). Le bromure conduit surtout à des goudrons. Dans la série de l'antimoine, le fluorure élabore surtout le tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol (40 %), tandis que le chlorure conduit au tertio-butyl-2 propionyl-4 phénol (50 %). Parmi les nombreux autres composés obtenus avec le chlorure, on rappelle la présence du tertio-butyl-2 di-propionyl-4,6 phénol. Le pentabromure d'antimoine est introuvable dans le commerce. Dans la série du bore, seul le fluorure donne la transposition de Fries. Parmi les produits obtenus, le tertio-butyl-2 propionyl-4 phénol atteint un rendement de 25 %. Le chlorure de bore ainsi que le bromure de bore hydrolysent l'ester.

En examinant les résultats de toutes les transpositions de Fries réalisées sur le propionate de tertio-butyl-2 phényle en solution dans le nitrométhane avec ces nombreux catalyseurs, on constate qu'il est très difficile d'établir un lien entre un catalyseur et le résultat d'une transposition.

Nous avons vérifié que l'ester disubstitué 4b, préalablement isolé, fournit effectivement les dérivés monoalkylés 3b, 3c, par perte d'un groupe tertio-butyle et l'alkylphénol 4c par réaction de Fries.

TABLEAU XX

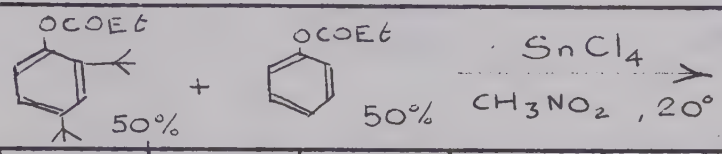


MCl_x	durée l'expérience	 %	 %	 %	 %
$AlCl_3$	6 heures	67	14	-	-
	3 jours	-	-	41.4	8
	7 jours	-	-	54.4	6
$SnCl_4$	9 heures	45	11	-	-
	1 jour	-	-	14.5	50
	6 jours	-	-	58.6	5.2
$TiCl_4$ 1 équiv.	7 jours	-	-	-	69.1
$TiCl_4$ 2 équiv.	10 jours	-	-	6.5	70.5

On remarque que l'emploi de deux équivalents de $TiCl_4$ ne modifie pas le rendement en phénol 4c.

Le transfert d'un alkyle d'une molécule à l'autre a encore été confirmé par des expériences de mélanges. Le propionate de phényle simple, mélangé à l'ester dibutylique 4b , a fourni le phénol monosubstitué 3c. Les deux esters isomères 2b + 3b ont conduit à l'ester dialkylé 4b. La preuve ext ainsi faite que le groupe tertio-butyle se trouve être arraché à une molécule et greffé sur une autre.

TABLEAU XXI



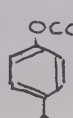
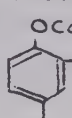
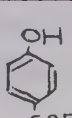
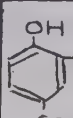
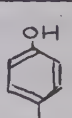
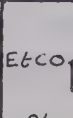
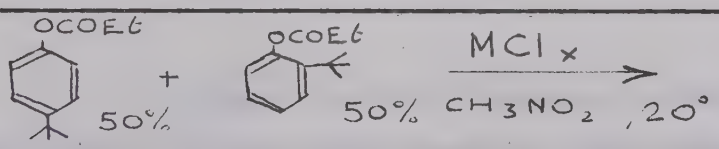
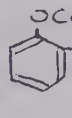
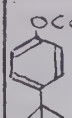
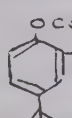
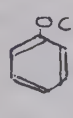
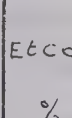
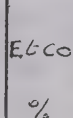
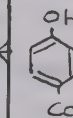
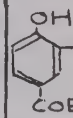
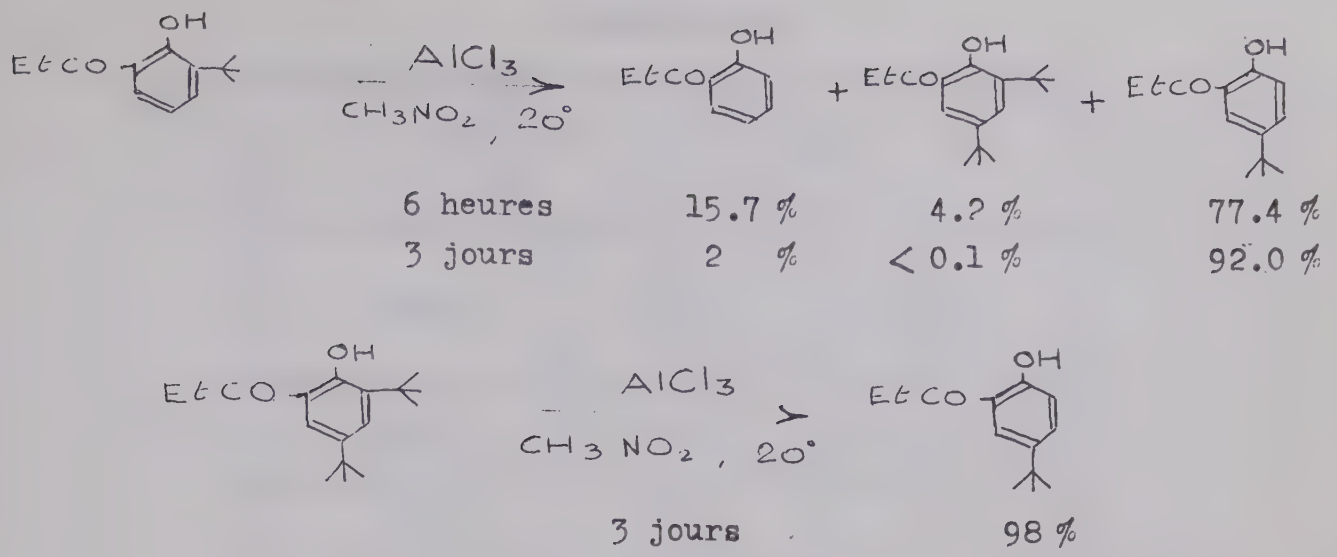
durée l'expérience	%	 %	 %	 COEt %	 COEt %	 %	 %
7 heures	5	37	6	-	-	-	-
10 jours	-	-	-	17.8	4.6	74.8	3.7

TABLEAU XXII

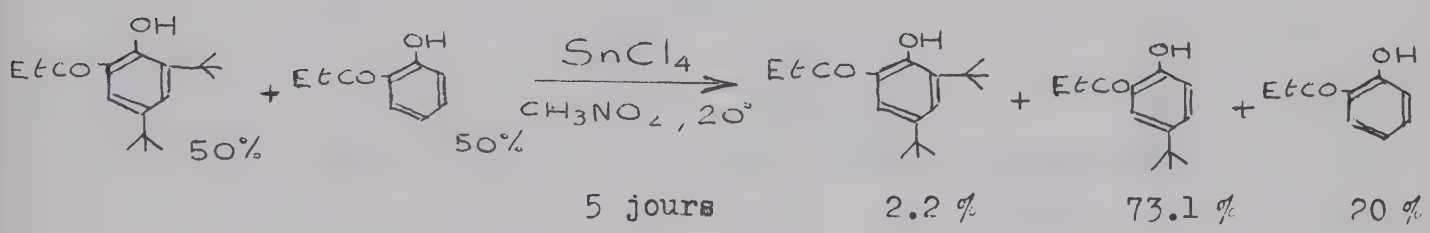


MCl_x	durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 COEt %	 COEt %
$SnCl_4$	1 jour	11	43.5	8.5	4	-	-	-	-
	3 jours	-	-	-	-	11.6	12.7	2.4	18.8
	10 jours	-	-	-	-	55.0	5.5	6.1	21.7
$AlCl_3$	1 h 45 mn	4	52	10	6	-	-	-	-
	10 jours	-	-	-	-	56.9	-	3.5	6.4

L'abondance du tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol 3c vient de la facilité de formation de l'ester 3b dans la réaction de l'ester 2b avec divers catalyseurs, notamment $ZrCl_4$, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$ et $SnCl_4$. Elle vient également de la dégradation des acylphénols 2c et 4c formés, sous l'action de ces mêmes agents.



Le groupe tertio-butyle ainsi éliminé peut se fixer sur l'acylphénol 1c , quand ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel.



Il convenait ensuite d'envisager la même migration dans les phénols libres alkylés, mais non acylés. Nous sommes partis des phénols tertio-butylés en ortho 2a, en para 3a et disubstitué 4a, et nous les avons soumis à l'action des mêmes acides de Lewis dans les mêmes conditions. On observe des réactions tout à fait parallèles à celles des propionates.

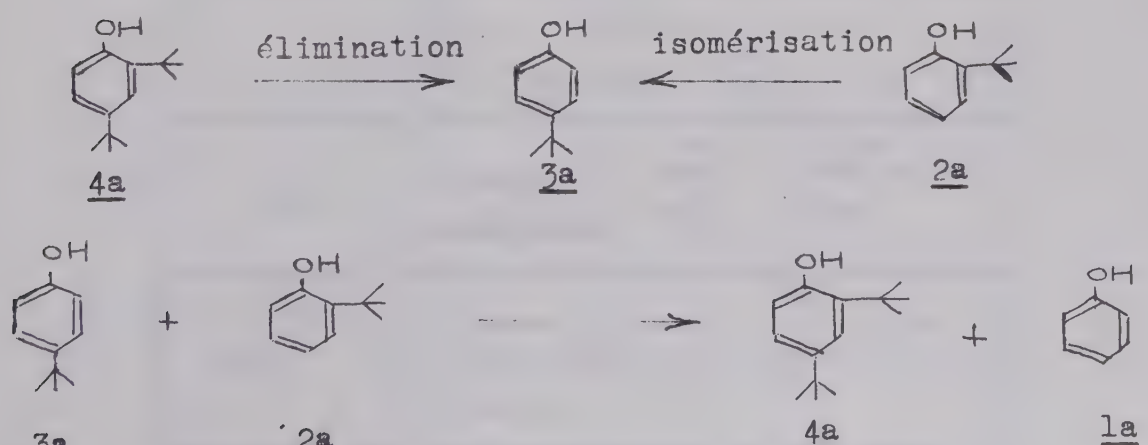
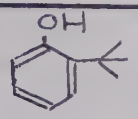


TABLEAU XXIII



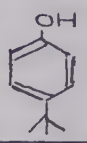
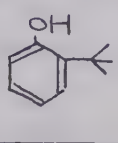
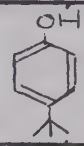
MCl_x	 %	 %
$TiCl_4$	86.1	0
$AlCl_3$	33.2	0
$FeCl_3$	9.0	0

TABLEAU XXIV



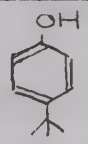
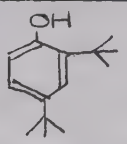
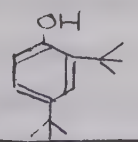
MCl_X	 %	 %
$TiCl_4$	100	-
$AlCl_3$	99.5	0.5

TABLEAU XXV



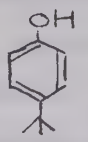
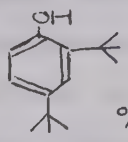
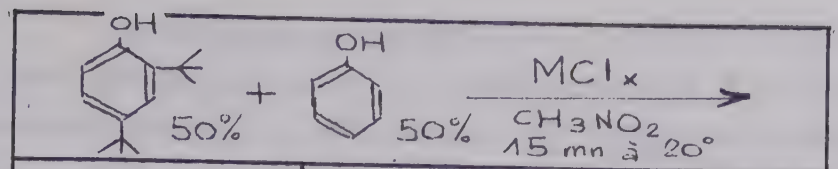
MCl_x	durée de l'expérience	 %	 %
$AlCl_3$	1 heure	48	12.5
	7 jours	25	-
$TiCl_4$	1 jour	7	75
	8 jours	10	54

TABLEAU XXVI



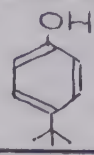
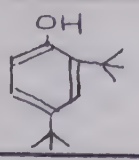
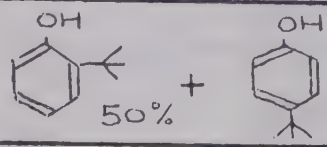
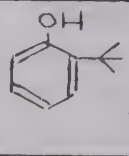
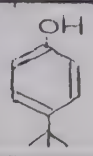
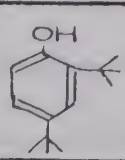
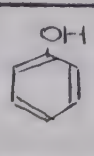
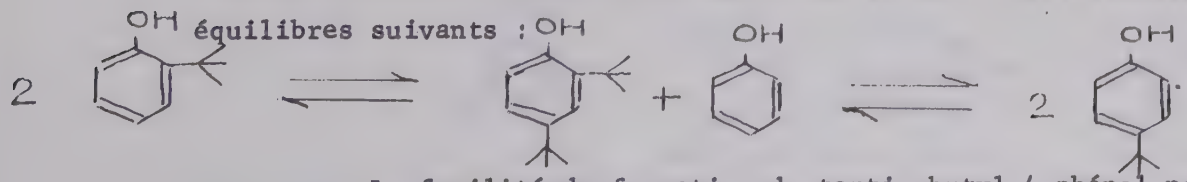
MCl_x	 %	 %
$AlCl_3$	93	1.2
$TiCl_4$	94	1

TABLEAU XXVII

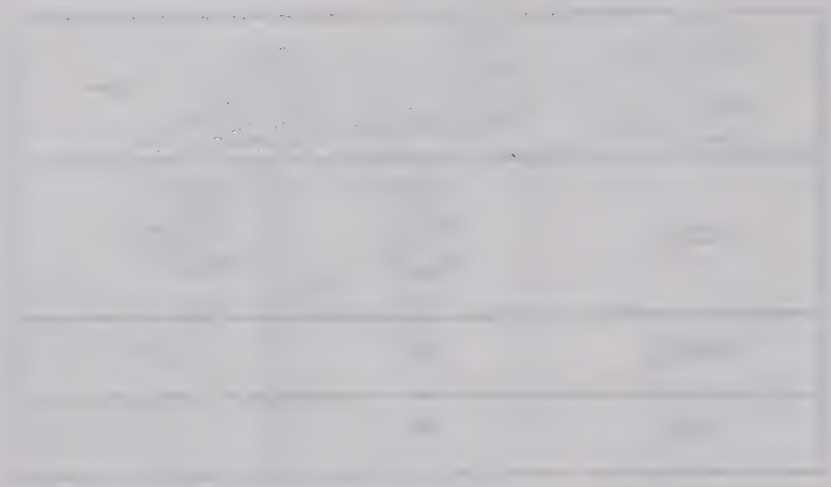


MCl_x	durée l'expérience	 %	 %	 %	 %
$TiCl_4$	3 minutes	2	73	9	5
$SnCl_4$	3 minutes	42	45	7	4
	10 minutes	2.6	62	I4	3
	20 minutes	0.5	82	6	1

Le tertio-butyl-4 phénol semble posséder une excellente stabilité. Un mélange de mono-tertio-butylphénols isomères, obtenu par action d'isobutylène sur le phénol, chauffé à 160°, donnait 95 % de tertio-butyl-4 phénol(80). La désalkylation ménagée du mélange de di-tertio-butylphénols conduit également au tertio-butyl-4 phénol (81). Des réactions de dismutation ont été effectuées dans la série des tertio-butylphénols. Parmi celles-ci, l'une réalisée à 80-120°, catalysée par 0,5 % d'H_2SO_4 (81) l'autre utilisant les zéolithes entre 100 et 200° (82), établissent les équilibres suivants :



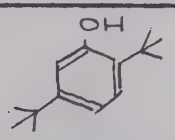
La facilité de formation du tertio-butyl-4 phénol nous explique à nouveau l'abondance de l'acylphénol 3c dans certaines réactions.

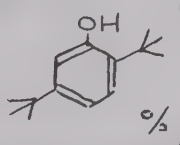
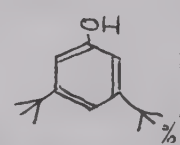
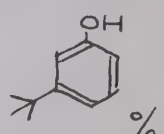


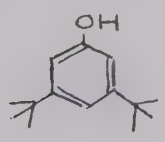
TRANSPOSITION DES PROPIONATES DE DI-TERTIO-BUTYLPHENYLES

La transposition du propionate de di-tertio-butyl-2,4 phényle 4b a été traitée auparavant, à propos de l'étude de l'ester 2b. Nous exécuterons la réaction de Fries sur les esters de di-tertio-butyl-2,5 phényle, de di-tertio-butyl-2,6 phényle, de di-tertio-butyl-3,5 phényle et de tri-tertio-butyl-2,4,6 phényle. Nous placerons en premier lieu les divers phénols disponibles dans les conditions de la réaction de Fries. Un tableau de numérotage de référence sera utilisé. On obtient les résultats suivants :

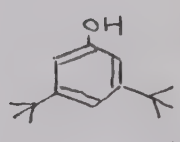
TABLEAU XXVIII



MCl_x	durée de l'expérience	 %	 %	 %
$AlCl_3$	2 heures	0	2	98
	2 jours	0	0	100
$TiCl_4$	2 heures	80	0	20
	2 jours	75	5	20

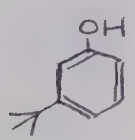


$AlCl_3$ ou $TiCl_4$ / CH_3NO_2 — 24 heures à 20°

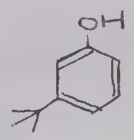


100 %

Dans ces deux essais, on remarque la grande stabilité du di-tertio-butyl-3,5 phénol, les positions méta par rapport à l'hydroxyle étant privilégiées.



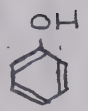
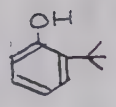
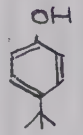
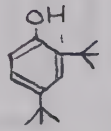
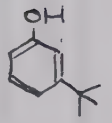
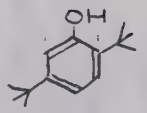
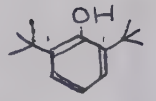
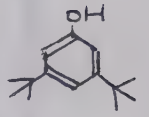
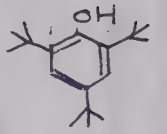
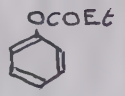
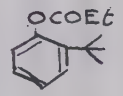
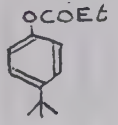
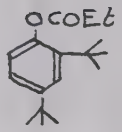
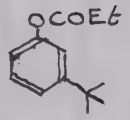
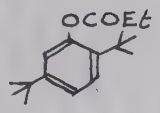
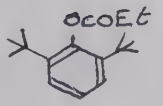
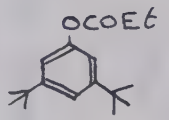
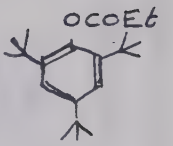
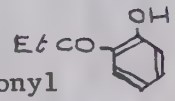
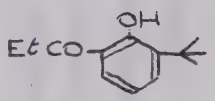
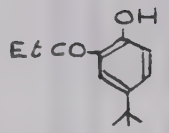
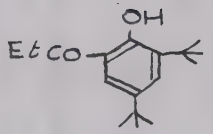
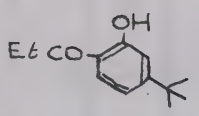
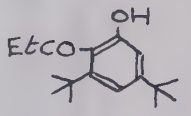
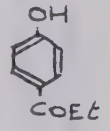
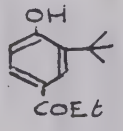
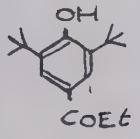
$AlCl_3$ ou $TiCl_4$ / CH_3NO_2 — $4\frac{1}{2}$ heures à 20°



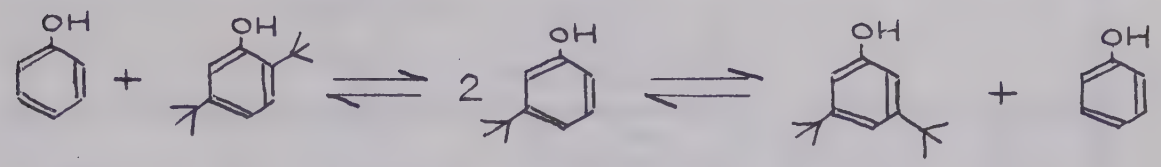
100 %

TABLEAU XXIX

Numérotage de référence

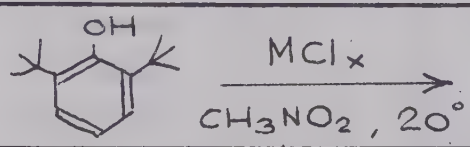
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	sans t-Bu	t-Bu en o	t-Bu en p	t-Bu en o + p	t-Bu en m	t-Bu en o + m	t-Bu en o + o	t-Bu en m + m	t-Bu en o + o + p
a phénols libres	 1a	 2a	 3a	 4a	 5a	 6a	 7a	 8a	 9a
b esters	 1b	 2b	 3b	 4b	 5b	 6b	 7b	 8b	 9b
c propionyl ortho	 1c	 2c	 3c	 4c	 5c			 8c	
d propionyl para	 1d	 2d					 7d		

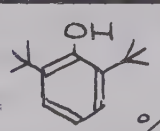
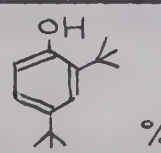
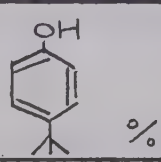
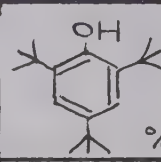
Ceci est confirmé par les réactions de mélanges de phénols, catalysées par les zéolithes, entre 100 et 200°, par BOLTON et coll. (82).



Considérons ensuite les phénols comportant deux groupes tertio-butyle en position ortho par rapport à l'hydroxyle. Les résultats d'isomérisation sont les suivants :

TABLEAU XXX



MCl_x	durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %
$AlCl_3$	2 heures	2.5	2.5	52	-
	1 jour	1.0	-	49	-
$TiCl_4$	2 heures	-	71.0	19	-
	1 jour	-	54	22	4
$SbCl_5$	30 minutes	-	9.6	32	-
	6 jours	-	12.5	37	-

Dans les essais ci-dessus, on observe la présence d'importantes quantités de phénol, notamment avec $AlCl_3$.

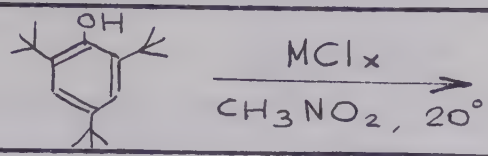
Lorsque les deux groupes tertio-butyle sont en position ortho-ortho prime, par rapport à l'hydroxyle, le traitement de ces phénols par les acides de Lewis conduit aux résultats suivants: (tableaux XXX et XXXI)

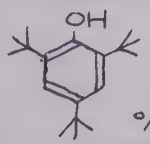
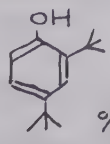
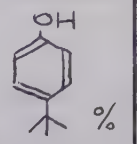
a) - isomération ou élimination d'alkyle pour former le di-tertio-butyl-2,4 phénol, en présence de $TiCl_4$.

b) - élimination des deux groupes alkyle en ortho, puis réalkylation en para dans le cas du di-tertio-butyl-2,6 phénol, ou élimination pure et simple des deux groupes alkyle en ortho dans le cas du tri-tertio-butyl-2,4,6 phénol en présence de $AlCl_3$. Ces réactions conduisent au tertio-butyl-4 phénol.

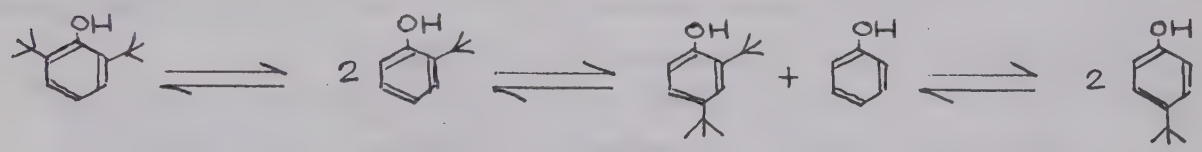
On note la présence de goudron abondant dans les réactions catalysées par $SbCl_5$.

TABLEAU XXXI

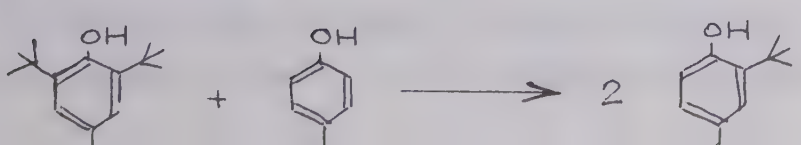


MCl_x	durée de l'expérience	 %	 %	 %
$TiCl_4$	15 minutes	0	100	0
	3 h 20 mn	0	100	0
	17 h 30 mn	0	100	0
$AlCl_3$	17 minutes	0	8	80
	3 h 10 mn	0	0	100
	17 h 40 mn	0	0	100
$SbCl_5$	20 minutes	0	29	5
	7 jours	0	14	12

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs. Ainsi, BOLTON et coll. (82) établissent les équilibres suivants, en utilisant les zéolithes comme catalyseur, entre 100 et 200°.

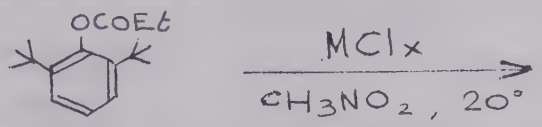


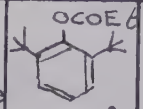
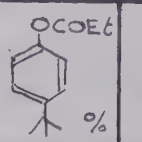
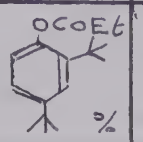
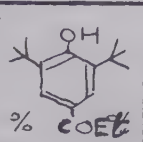
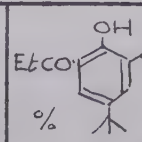
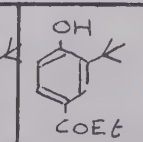
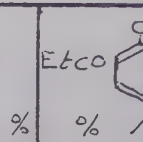
De même, VOL-EPSHTEIN et coll. (81) ont obtenu, sous l'action de H_2SO_4 entre 80 et 120°, les résultats suivants :



Ensuite, nous traitons selon Fries les divers esters dialcoylés. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus avec l'ester 7b .

TABLEAU XXXII



MCl_x	durée l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %
$TiCl_4$	1 heure	77	-	-	7.2	-	-	-
	6 heures	22	-	4	42.3	3	1.1	-
	1 jour	2.8	-	2.8	51.4	7.3	2.1	-
	7 jours	-	-	-	66.4	17.3	-	-
$NbCl_5$	1 jour	-	-	-	44.3	3.3	3.7	-
$AlCl_3$	1 heure	90	2	< 1	-	-	-	-
	6 heures	48	4	12	-	-	-	-
	3 jours	2	10	18	-	22.2	-	18
	10 jours	-	-	-	-	4.8	-	49.5
$SbCl_5$	30 minutes	1.7	7.5	7	3.3	25.8	-	18.3
	6 jours	-	-	-	3.5	19.6	2.1	36.9

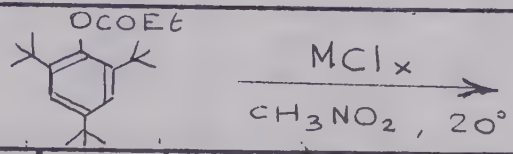
La transposition du propionate de di-tertio-butyl-2,6 phényle 7b traité avec $TiCl_4$ conduit aux acylphénols 7d et 4c . L'action du $TiCl_4$ est assez douce et conserve pratiquement un groupe tertio-butyle en position ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique.

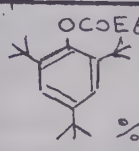
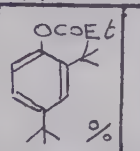
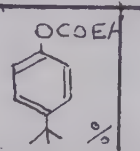
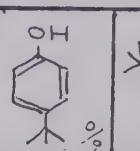
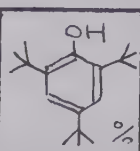
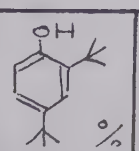
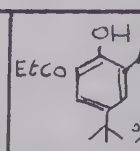
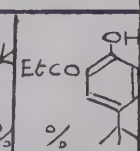
L'action de $AlCl_3$ sur l'ester 7b conduit aux acylphénols 3c et 4c via les esters intermédiaires 3b et 4b . Cependant, le tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol constitue le stade final de la réaction, car nous savons déjà que l'acylphénol 4c conduit à l'acylphénol 3c sous l'action de $AlCl_3$. On ne note pas la présence du di-tertio-butyl-2,6 propionyl-4 phénol, seul composé que devrait élaborer l'ester mis en oeuvre dans une transposition de Freis normale.

L'action de $SbCl_5$ sur l'ester 7b est assez surprenante. Elle conduit sensiblement aux mêmes résultats qu'en utilisant $AlCl_3$ comme catalyseur. On attendait la production massive du di-tertio-butyl-2,6 propionyl -4 phénol, puisque l'action de $SbCl_5$ sur l'ester 2b conduisait surtout au paraacylphénol 2d ($\simeq$ 50 %). Avec l'ester 7b, il y a élimination des deux groupes tertio-butyle en position ortho par rapport à l'hydroxyle. Ceci a été vérifié en plaçant le phénol 7a dans les conditions de la réaction de Fries en présence de $SbCl_5$. Il se transforme en les phénols 3a et 4a.

On soumet ensuite l'ester du tri-tertio-butyl-2,4,6 phénol à la réaction de Fries. Le tableau ci-dessous donne les résultats les plus significatifs.

TABLEAU XXXIII



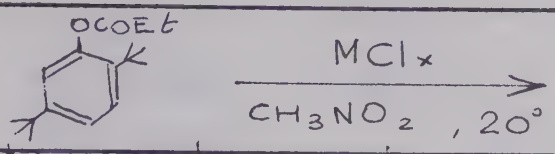
MCl_x	durée l'expérience	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %
$TiCl_4$	11 heures	80	I.3	-	-	I8	I	-	-
	1 jour	67	I	-	-	25	2,4	4,8	-
	8 jours	7	3	-	0.2	0	49	24.9	
$AlCl_3$	1 jour 35 mn	37	I8	3.4	4	-	3.4	I6.I	-
	8 jours	-	-	-	-	-	-	2I.6	I4
$SbCl_5$	20 minutes	I8	I4	< 3	0,4	-	< 3	27.8	-
	2 heures	5.5	9.6	< 4	0.7	-	< 4	37.7	I6.2
	7 jours	-	-	-	-	-	-	25.8	30.5

L'ester propionique du tri-tertio-butyl-2,4,6 phénol, traité par $TiCl_4$, conduit à l'acylphénol 4c . Il y a élimination d'un groupe tertio-Butyle en position ortho par rapport à l'hydroxyle, fait déjà observé à propos du tri-tertio-butyl-2,4,6 phénol traité par $TiCl_4$.

L'action de $AlCl_3$ et de $SbCl_5$ sur l'ester 9b est similaire, bien que $SbCl_5$, catalyseur plus énergique, conduise à des rendements plus élevés en les acylphénols 3c et 4c. Les résultats de l'isomérisation du tri-tertio-butyl-2,4,6 phénol permettent de mieux interpréter ceux obtenus dans la transposition de l'ester propionique.

Le propionate de di-tertio-butyl-2,5 phényle 6b, traité par les acides de Lewis, conduit uniquement à l'acylphénol 5c , via l'ester 5b. Il y a une élimination primaire du groupe tertio-butyle placé en position ortho de la fonction ester du composé mis en oeuvre 6b. On trouve aussi des quantités importantes de tertio-butyl-3 phénol 5a dans les produits de la réaction effectuée en présence de $AlCl_3$. $SbCl_5$ donne les réactions les plus rapides. $ZrCl_4$ se révèle le catalyseur le plus actif.

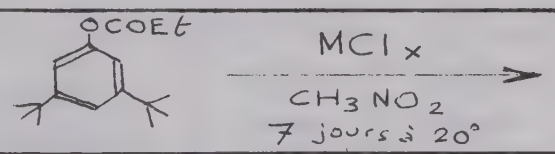
TABLEAU XXXIV



MCl_x	durée l'expérience	OH %	OCOEt %	OH %	OCOEt %	OH COEt %
$AlCl_3$	1 heure	0.4	I7.8	3.8	79	-
	1 jour	9	I5.7	I3.7	55	4.I
	10 jours	33.6	0.6	8.2	0	24.5
$TiCl_4$	1 jour	-	1	12	73	3.5
	5 jours	-	3	44	34	30.5
	9 jours	-	1.2	25	14	34.6
$SbCl_5$	30 minutes	1	8.9	I.7	27	27.3
	1 jour	1	5.7	1	12.5	47.I
	7 jours	1	2.5	0.3	3.4	48.5
$ZrCl_4$	6 heures	0.2	I.5	0.5	83	-
	2 jours	1.4	5.8	I.4	53	3.4
	7 jours	9.I	3.1	7.2	4.5	67.4

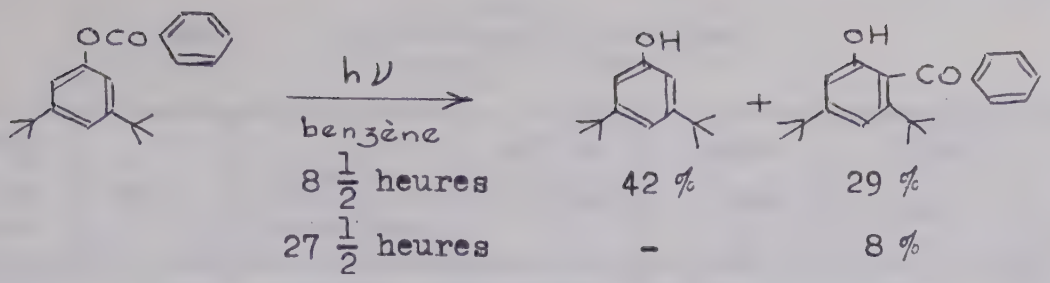
Le propionate de di-tettio-butyl-3,5 phényle 8b en solution dans le nitrométhane, traité par les acides de Lewis, ne donne pas la transposition de Fries. Dans quelques cas, il se produit une hydrolyse partielle de l'ester.

TABLEAU XXXV



MCl_x	OCOEt %	OH %
$AlCl_3$	67	11
$ZrCl_4$	6I	22
$TiCl_4$	53	27
$SbCl_5$	16	12

Cependant, FINNEGAN et coll. (37) réalisèrent par réaction photo-Fries, la transposition de l'ester benzoïque. Ils obtinrent le di-tertio-butyl-3,5 benzoyl-2 phénol, à côté du di-tertio-butyl-3,5 phénol. Une partie de l'ester qui n'a pas réagit est récupérée.



TRANSPOSITION DES PROPIONATES DE CRESYLES ET DE XYLENYLES

De façon à comparer la mobilité du méthyle par rapport au groupe tertio-butyle, nous avons placé dans les conditions de la réaction de Fries ces esters, ainsi que les acylphénols auxquels ils donnent naissance. Nous n'avons constaté aucune migration du groupe méthyle lorsque les composés ci-dessus sont mis en présence du complexe $AlCl_3$. CH_3NO_2.

L'examen du premier tableau nous montre que les rendements en acylphénols sont bons (60 à 100 %). Il confirme les orientations en fonction de la substitution sur le noyau (voir mécanismes). L'emploi du nitrométhane a permis de préparer un composé nouveau, non accessible en l'absence de solvant. En Effet, la transposition de l'ester propionique de diméthyl -2,5 phényle élabore, à côté du dérivé para, une petite quantité d'ortho, le diméthyl-2,5 propionyl-6 phénol. Cette observation nous sera utile pour expliquer certain mécanisme. L'emploi de plusieurs équivalents de $AlCl_3$ est bénéfique dans le début de la transposition de l'ester du diméthyl-2,5 phénol. Cependant un temps de contact prolongé conduit à des goudrons.

TABLEAU XXXVI

Ester $\xrightarrow[CH_3NO_2\ ,\ 20°]{MCl_x}$

ester mis en oeuvre	MCl_x	durée l'expérience	Acyl-6 (ortho) %	acyl-4 (para) %	ortho + para %	ortho / para
	$AlCl_3$	1 jour	I4.6	58.3	72.9	0.25
		2 jours	I7.7	72.2	89.9	0.25
		7 jours	20.0	80.0	I00.0	0.25
	$TiCl_4$	1 jour	7.I	I3.0	20.I	0.55
		2 jours	I2.I	52.4	64.5	0.2I
		7 jours	I2.6	56.0	68.6	0.22

TABLEAU XXXVII

Ester $\xrightarrow[CH_3NO_2 \ , \ 20°]{MCl_x}$

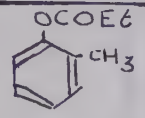
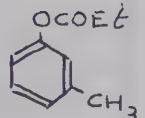
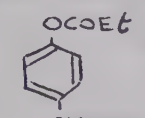
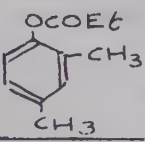
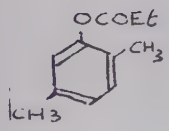
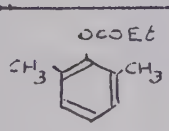
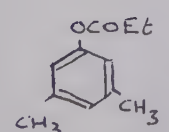
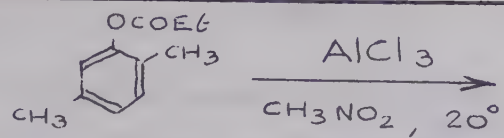
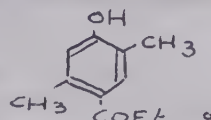
ester mis en œuvre	MCl_x	durée de l'expérience	acyl-6 (ortho) %	acyl-4 (para) %	ortho + para %	ortho / para
 %	$AlCl_3$	1 jour	8.6	27.4	36.0	0.3I
		2 jours	I3.9	39.2	53.I	0.35
		7 jours	I8.2	57.8	76.0	0.3I
	$AlCl_3$	1 jour	8I.I	2.4	83.5	33.80
		2 jours	8I.5	2.5	84.0	32.60
		7 jours	8I.I	2.2	83.3	36.86
	$TiCl_4$	1 jour	73.0	I0.8	83.8	6.76
		2 jours	77.5	I0.0	87.5	7.75
		7 jours	86.4	4.4	90.8	I5.I0
		14 jours	90.8	2.4	93.2	37.80
	$AlCl_3$	1 jour	35.I	-	35.I	-
		2 jours	47.9	-	47.9	-
		7 jours	58.7	-	58.7	-
	$AlCl_3$	1 jour	39.4	-	39.4	-
		2 jours	57.4	-	57.4	-
		7 jours	7I.9	-	7I.9	-
	$AlCl_3$	1 jour	-	9.3	9.3	-
		2 jours	-	11.6	11.6	-
		7 jours	-	30.3	30.3	-
		14 jours	-	52.4	52.4	-
		21 jours	11.2	60.6	7I.8	0.I8
		28 jours	9.7	59.5	69.2	0.I6
	$TiCl_4$	1 jour	-	36.0	36.0	-
		2 jours	-	55.5	55.5	-
		7 jours	-	6I.0	6I.0	-
		14 jours	-	6I.2	6I.2	-
	$AlCl_3$	1 jour	-	29.7	29.7	-
		2 jours	-	44.2	44.2	-
		7 jours	-	69.0	69.0	-
	$AlCl_3$	1 jour	2I.I	-	2I.I	-
		2 jours	3I.9	-	3I.9	-
		7 jours	53.I	-	53.I	-
		14 jours	58.I	-	58.I	-
		2I jours	62.7	-	62.7	-
	$TiCl_4$	1 jour	88.2	-	88.2	-
		2 jours	88.2	-	88.2	-
		7 jours	94.9	-	94.9	-

TABLEAU XXXVIII



équivalents d'$AlCl_3$	durée de l'expérience	 %
1	1 jour	9.3
	2 jours	11.6
	14 jours	52.4
2	1 jours	73.6
	2 jours	78.0
	14 jours	46.7
3	1 jour	8I.7
	2 jours	78.3
	14 jours	37.2

Placés dans les conditions de Fries, en présence du complexe $AlCl_3.CH_3NO_2$, les acylphénols méthylés présentent une excellente stabilité. Le second tableau rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU XXXIX

Acylphénol $\xrightarrow[CH_3NO_2\ ,\ 20°]{AlCl_3}$

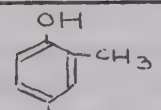
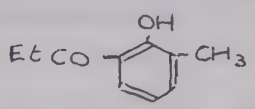
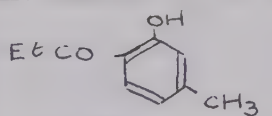
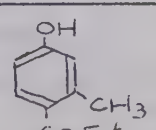
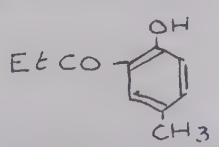
Acylphénol mis en oeuvre	durée de l'expérience	Acylphénol récupéré %
	1 jour	100
	2 jours	97
	7 jours	9I.2
	1 jour	97
	2 jours	92.8
	7 jours	87.6
	1 jour	100
	2 jours	98.7
	7 jours	96.6
	1 jour	99.3
	2 jours	92.4
	7 jours	68.5
	7 jours	100

TABLEAU XL

Acylphénol $\xrightarrow[CH_3NO_2\ ,\ 20°]{AlCl_3}$

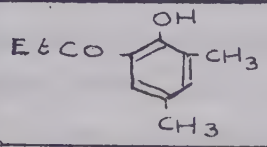
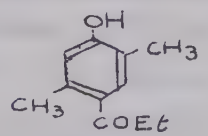
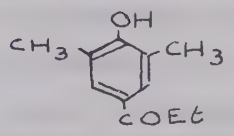
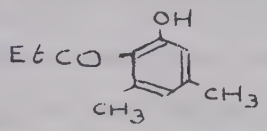
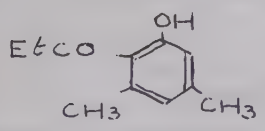
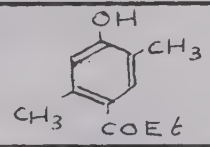
Acylphénol mis en oeuvre	durée de l'expérience	Acylphénol récupéré %
	7 jours	100
	1 jour 2 jours 7 jours	89.3 84.1 79.2
	1 jour 2 jours 7 jours	94.9 89.2 89.4
	7 jours	100

TABLEAU XLI

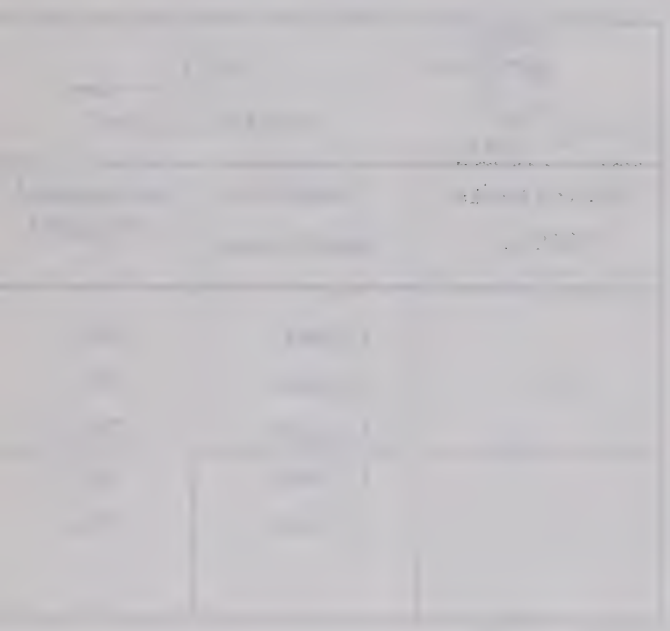


équivalents d'$AlCl_3$	durée de l'expérience	Acylphénol récupéré %
1	7 jours	100
3	1 jour 2 jours 7 jours	93.4 92.1 62.0

TABLEAU XLII



équivalents d'$AlCl_3$	durée de l'expérience	Acylphénol récupéré %
1	1 jour 2 jours 7 jours	89.3 84.1 79.2
3	1 jour 2 jours -	8I.9 8I.3 -



TRANSPOSITIONS METTANT EN OEUVRE LE PHENYL-2 PHENOL

La réaction de Fries possède-t-elle un caractère intramoléculaire ou bien intermoléculaire ? Bien des expériences ont été entreprises pour étayer chacune de ces hypothèses. Cependant, la réaction intermoléculaire rassemble le plus d'arguments convaincants (voir mécanismes). Afin de lever les derniers doutes sur cette incertitude, nous allons reprendre et compléter les expériences de Baltzly (54). Nous remplaçons le nitrobenzène par du nitrométhane, et l'ester acétique par le propionate dans ces expériences. Une première transposition se fera sur le mélange propionate d'ortho-crésyle plus phényl-2 phénol, aux deux concentrations indiquées par l'auteur cité. Une seconde expérience sera effectuée sur le mélange de propionate de phényl-2 phényle plus ortho-crésol. Si l'hypothèse de Baltzly était vérifiée, notre seconde expérience donnerait surtout du phényl-2 propionyl-4 phénol. Cependant, il n'en est rien. Les résultats des expériences sont identiques et conduisent surtout au méthyl-2 propionyl-4 phénol. L'existence de la paire d'ions de Baltzly est peu probable. On remarque l'affinité plus grande du carbocation formé vers le plus petit substrat aromatique. Ceci confirme sans ambigüité le caractère intermoléculaire de la réaction de Fries.

Les tableaux ci-dessous rassemblent nos résultats. On observe la formation de goudron dans toutes ces réactions.

TABLEAU XLIII

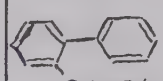
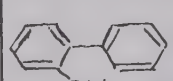
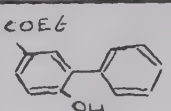
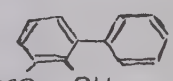
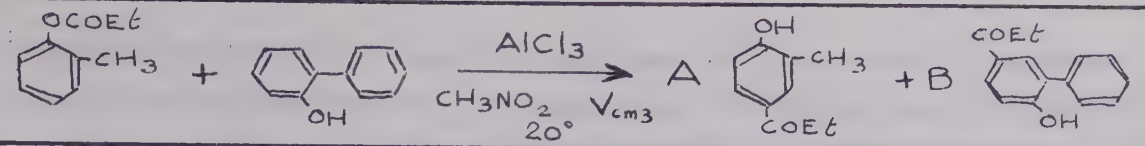
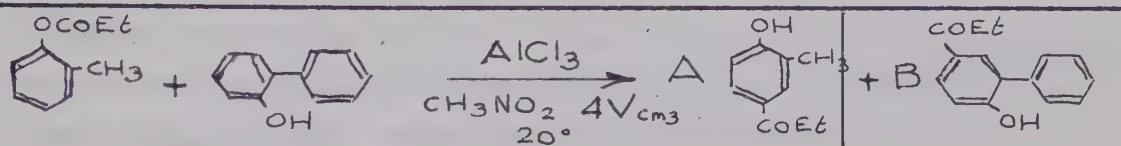
durée de l'expérience	 %	 %	 %	 %
1 jour	25.5	I9.4	2I.7	9.7
2 jours	-	I9.I	28.8	I4.2
7 jours	-	26.7	20.2	11.6

TABLEAU XVIV



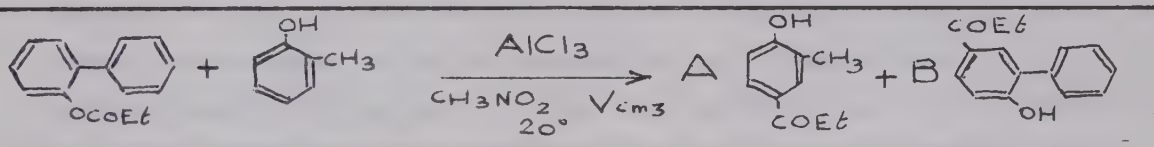
durée de l'expérience	A %	B %	$\frac{B}{A}$
1 jour	28.8	I5.3	0.53
2 jours	39.2	20.0	0.5I
7 jours	36.4	I7.6	0.48

TABLEAU XLV



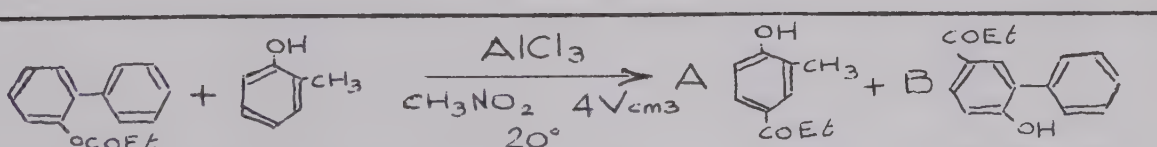
durée de l'expérience	A %	B %	$\frac{B}{A}$
1 jour	20.6	8.4	0.41
2 jours	23.8	I0.4	0.44
7 jours	25.8	II.2	0.43

TABLEAU XLVI



durée de l'expérience	A %	B %	$\frac{B}{A}$
1 jour	25.9	I2.9	0.50
2 jours	30.7	I4.4	0.47
7 jours	35.5	I6.9	0.48

TABLEAU XLVII



durée de l'expérience	A %	B %	$\frac{B}{A}$
1 jour	18.8	6.5	0.35
2 jours	2I.9	9.I	0.42
7 jours	25.9	I2.8	0.49

DONNELLY et MURPHY (96) ont été intrigués par la diversité des points de fusion décrits dans la littérature pour le bromo-2 acétyl-4 phénol (de 95° à 112°) . Ils reprennent l'étude de la transposition de Fries de l'acétate de bromo-2 phényle et utilisent une échelle de températures comprises entre 80 et 180° . Ils mettent en évidence la présence de nombreux composés dans les mélanges réactionnels . Nous constatons que la nature des composés obtenus par DONNELLY et MURPHY (96) à température élevée en présence d'un gros excès de catalyseur (3 moles $AlCl_3$ / 1 mole d'ester) et en l'absence de solvant est identique à celle des substances que nous avons observées :

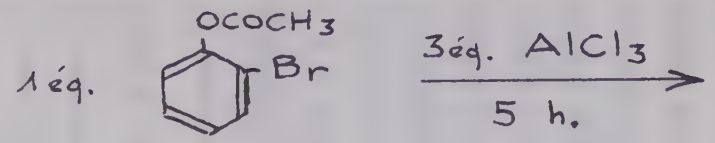
(I à IV , VI à VII et IX à XI) , dans la transposition du propionate de tert-butyl-2 phényle réalisée dans de douces conditions (20° , 1 mole MCl_x / 1 mole d'ester, en milieu nitrométhane) .

(V et VIII) , dans l'isomérisation du diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol, effectuée à 180° en présence de 3 moles de $AlCl_3$ par mole d'acylphénol.

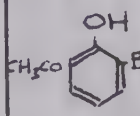
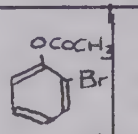
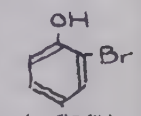
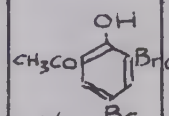
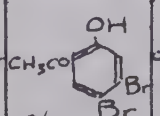
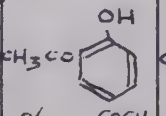
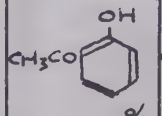
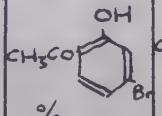
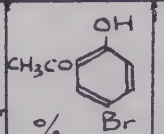
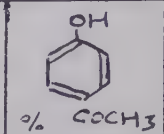
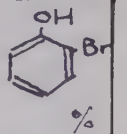
La transposition de l'acétate de chloro-2 phényle conduit aux mêmes résultats (96). Ceux-ci corroborent nos propres travaux.

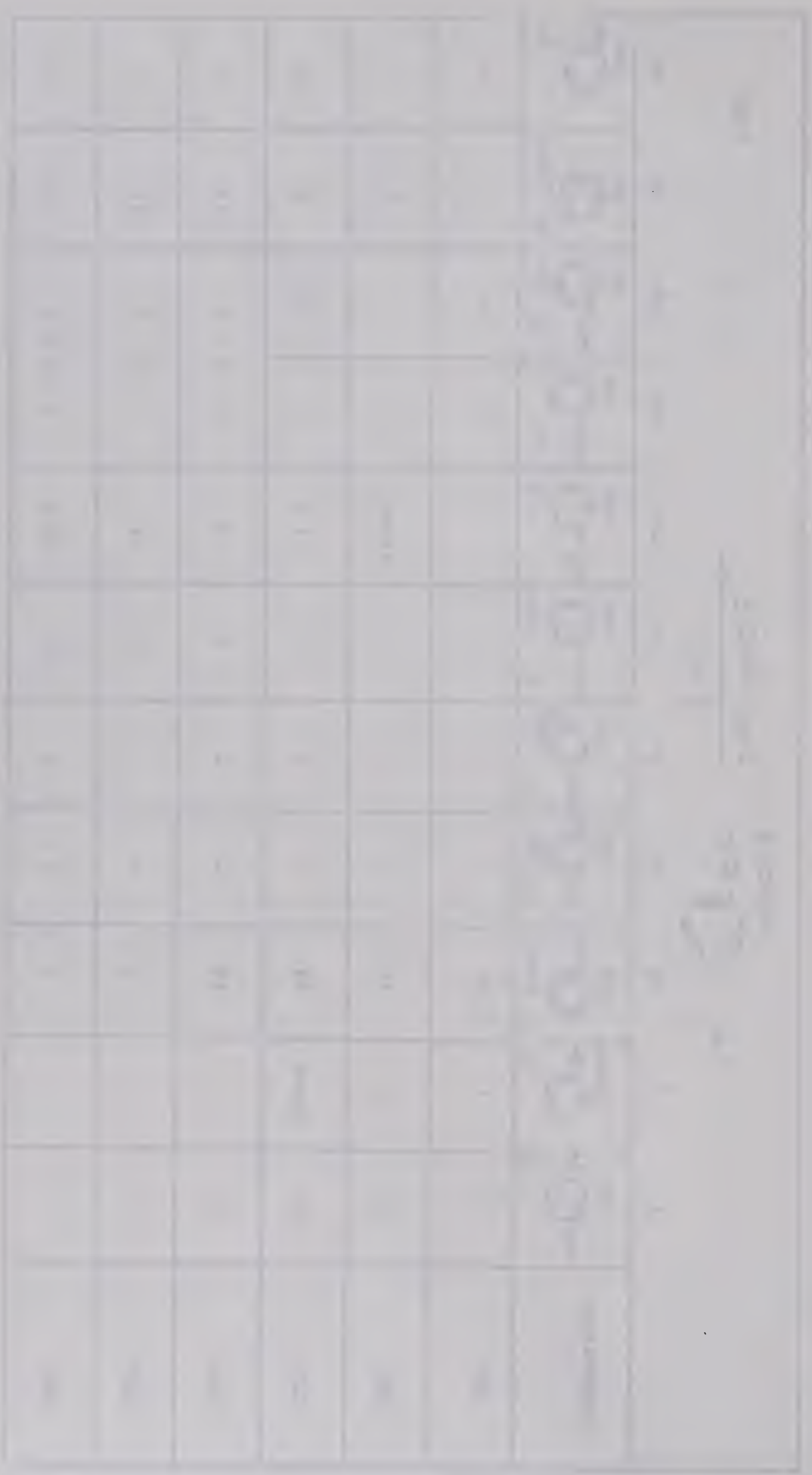
L'identification des produits obtenus a conduit à de nombreuses mesures spectrales, IR, UV et RMN. Différents dérivés des propionylphénols tertio-butylés ont été préparés : Dinitro-2,4 phénylhydrazones, ethers méthyliques, alcools secondaires par réduction des groupes acyle, dérivés bromés sur le noyau. Toutes ces observations sont exposées dans la partie expérimentale. Nous n'indiquerons ici qu'un seul de ces résultats accessoires : le tertio-butyl-2 propionyl-4 anisole forme une dinitro-2,4 phénylhydrazone aisément dédoublable en isomères syn et anti, l'un rouge, l'autre jaune. Il en est de même de son dérivé bromé en 6.

TABLEAU XLVIII



(96)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
température °C	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %	 %
80	9	3	54	-	-	-	-	-	-	1	33
100	11	1	78.5	-	-	-	trace	-	-	2.5	7
120	10	trace	69	-	-	-	1.5	-	1.5	8	10
140	13	-	59	-	-	2	3	(2)		18	3
160	3	-	6.5	3	-	14	21	(22)		27	2
180	1	-	1	3	4	20	33.5	(15.5)		13.5	2.5



PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

1°) - Origine des phénols

Nos phénols sont ceux du commerce. Leur provenance, ainsi que leurs points de fusion, sont donnés.

Fluka A.G., Buchs St Gall, Suisse

tertio-butyl-2 phénol	liquide
tertio-butyl-3 phénol	F = 41°
tertio-butyl-4 phénol	F = 100°
di-tertio-butyl-2,6 phénol. Le produit commercial titre 75 %. On le recristallise, après égouttage, dans de l'hexane.	F = 39°
tri-tertio-butyl-2,4,6 phénol	F = 130°

C d F Chimie, Lens, P de C, France *
Schuchardt, Munich, Allemagne

di-tertio-butyl-2,4 phénol	F = 48°

K et K Laboratories, Plainview, N.Y, Hollywood, Californie, USA

di-tertio-butyl-2,5 phénol	F = 122°
di-tertio-butyl-3,5 phénol	F = 88°

Deux phénols bromés sont préparés, à savoir
le bromo-2 tertio-butyl-4 phénol, selon ROSENWALD (83) F = 51°
le bromo-4 tertio-butyl-3 phénol, selon BAAS et WEPSTER (84).
Tous ces phénols ont été dosés, en solution dans la pyridine, par l'hydroxyde de n-tétrabutylammonium. Leur titre est $\geqslant$ 99 %.

---

* Nous remercions ici la Société Commerciale chimique du groupe charbonnages de France, et la personne de Monsieur CAMP, chef de département, qui nous a procuré à titre gracieux le di-tertio-butyl-2,4 phénol.

2°) - Préparation des esters

Tous les tertio-butylphénols, sauf deux, ont été estérifiés par la méthode de DELABY et SABETAY (85). Cette préparation consiste à chauffer au reflux le phénol en solution dans le mélange anhydride propionique + Pyridine. Seuls, le di-tertio-butyl-2,6 phénol et le tri-tertio-butyl -2,4,6 phénol ne s'estérifient pas par la méthode ci-dessus. Le phényl-2 phénol sera traité également à part. Pour ces trois composés, on opère de la manière suivante. Primo, métallation du phénol en solution dans le diméthylformamide par l'hydrure de sodium, puis action du chlorure de propionyle sur le phénate de sodium obtenu.

Tous ces esters sont obtenus avec des rendements supérieurs à 80 %. Tous ces produits ont des analyses élémentaires convenables et sont purs en analyse chromatographique (CPV et CCM) . Leurs constantes sont rassemblées dans les tableaux ci-dessous.

Les esters de crésyles et de xylényles sont préparés selon (44).

TABLEAU XLIX

nom de l'ester propionate de :	Eb.	F.	d_{20}	n_D^{20}	RMc	RMt
t-butyl-2 phényle	132-8°/11mm	-	0.9932	I.495	60.3	60.6
t-butyl-3 phényle	130°/11mm	-	0.9864	I.494	60.3	60.9
t-butyl-4 phényle	148°/13mm	-	0.988	I.4935	60.3	60.7
bromo-2 t-butyl-4 phényle	157/10mm	-	1.263	I.522	69.0	69.1
di-t-butyl-2,4 phényle	146-7°/20mm	40°	0.9577	I.49I	78.8	79.3
di-t-butyl-2,5 phényle	156-7°/20mm	-	0.9588	I.4945	78.8	79.7
di-t-butyl-2,6 phényle	153-4°/20mm	-	0.9732	I.499	78.8	79.1
di-t-butyl-3,5 phényle	168°/20mm	44°	-	-	-	-
tri--t-butyl-2,4,6 phényle	172-4°/20mm	63°	-	-	-	-
propionyl-4 phényle	-	66°	-	-	-	-
t-butyl-2 propionyl-4 phényle	176-9°/20mm	-	I.038	I.5I2	74.2	75.8
phényl-2 phényle	167-9°/16mm	-	I.088	I.565	65.9	67.7

TABLEAU L

nom de l'ester propionate de	UV / éthanol	IR / CCl_4 $\nu C=O$
t-butyl-2 phényle	λ 262 nm ε = 410	ester 1765 cm^{-1}
	λ 269 nm ε = 360	
t-butyl-3 phényle	λ 262 nm ε = 340	ester 1765 cm^{-1}
	λ 269 nm ε = 330	
	λ 281 nm ε = 127	
t-butyl-4 phényle	λ 264 nm ε = 460	ester 1765 cm^{-1}
	λ 270 nm ε = 500	
bromo-2 t-butyl-4 phényle	-	ester 1765 cm^{-1}
di-t-butyl-2,4 phényle	λ 248 nm ε = 470	
	λ 264 nm ε = 480	ester 1760 cm^{-1}
	λ 272 nm ε = 455	
	λ 284 nm ε = 175	
di-t-butyl-2,5 phényle	λ 264 nm ε = 400	ester 1765 cm^{-1}
	λ 272 nm ε = 355	
di--t-butyl-2,6 phényle	λ 263 nm ε = 270	ester 1760 cm^{-1}
di-t-butyl-3,5 phényle	λ 267 nm ε = 350	ester 1760 cm^{-1}
	λ 280 nm ε = 225	
tri-t-butyl-2,4,6 phényle	λ 264 nm ε = 495	ester 1760 cm^{-1}
	λ 274 nm ε = 490	
propionyl-4 phényle	λ 249 nm ε = 14230	ester 1765 cm^{-1}
		cétone 1690 cm^{-1}
t-butyl-2 propionyl-4 phényle	λ 253 nm ε = 13370	ester 1765 cm^{-1}
		cétone 1690 cm^{-1}
t-butyl-4 propionyl-2 phényle	λ 241 nm ε = 7460	ester 1765 cm^{-1}
	λ 291 nm ε = 1420	cétone 1690 cm^{-1}
phényl-2 phényle	λ 239 nm ε = 12400	ester 1765 cm^{-1}

B - TRANSPOSITIONS DE FRIES

Nous utilisons deux méthodes types de transposition de FRIES qui seront appliquées à tous nos esters. Les points de fusion des produits obtenus ont été déterminés au bloc chauffant Kofler. Ceux qui sont inférieurs à 60° ont été déterminés au tube capillaire. Les spectres IR sont effectués à l'aide d'un spectrophotomètre " PERKIN-ELMER 257 " . Les spectres UV sont déterminés sur un spectrophotomètre " BAUSCH & LOMB Spectronic 505 " .

1°) - transposition de Fries

a) - première méthode

On opère en l'absence de solvant comme dans nos essais antérieurs (44).

b) - seconde méthode

Utiliser trois volumes de solvant, principalement le nitrométhane, pour une partie d'ester (3 cm3 / 1 g). Dans les essais préparatifs, les proportions des réactifs généralement utilisées sont celles de d'ANS et ZIMMER (12), à savoir 1/3 de molécule d'ester pour 1/2 molécule de catalyseur. Dans les études cinétiques sur la transposition de Fries du propionate de tertio-butyl-2 phényle, dans les transpositions des esters de di-tertio-butylphényles, ainsi que dans les isomérisations des phénols sous l'action des acides de Lewis, on met en oeuvre une mole de catalyseur par mole d'ester ou de phénol.

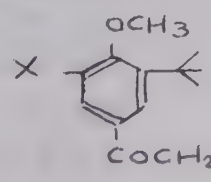
La séparation des isomères ortho et para, ainsi que leur purification sont réalisées de la manière habituelle (44).

2°) - Nous avons préparé un certain nombre de dérivés des acylphénols obtenus :

a) - les dinitro-2,4 phénylhydrazones (98)

Selon la méthode de SHRINER, FUSON et CURTIN (86). Les dinitro-2,4 phénylhydrazones sont recristallisés dans les mélanges éthanol-eau (para) ou éthanol-acétate d'éthyle (ortho).

Toutes les hydrazones contiennent la liaison C=N, ce qui implique la possibilité de l'existence de deux substances géométriquement isomères (exception faite pour les cétones symétriques) et dans le cas présent, fait unique dans les séries étudiées, nous avons isolé les deux dinitro-2,4 phénylhydrazones isomères présentant des teintes et des points de fusion différents. Il s'agit des hydrazones des acylanisoles de structure :



X = H ou Br

Nous avons réussi à attribuer les structures SYN et ANTI aux deux isomères par spectroscopie RMN, en mettant à profit des observations faites par KARABATSOS (87).

Analyse des différents spectres

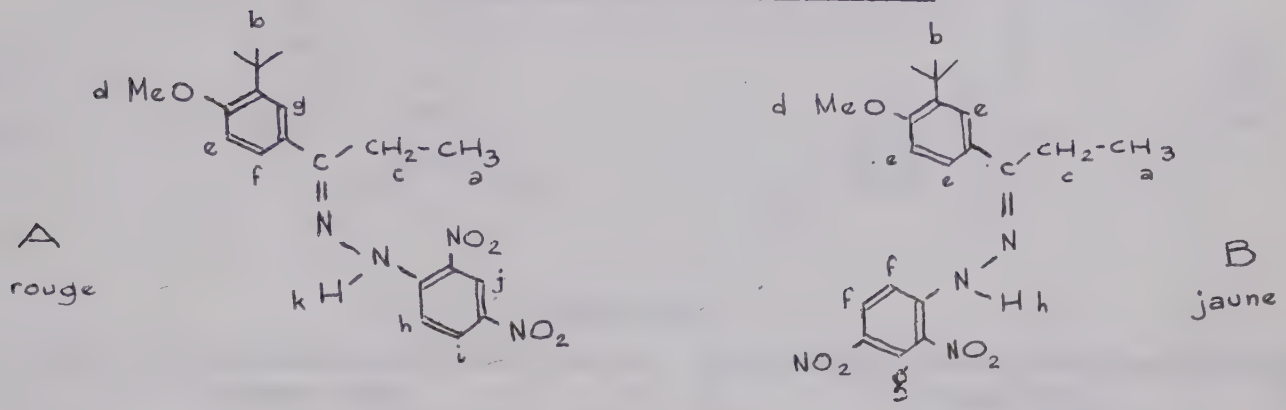


TABLEAU LI

solvant $CDCl_3$		
a	1,35 ppm	(t)
b	1,45 ppm	(s)
c	2,9 ppm	(q)
d	3,95 ppm	(s)
e	6,95 ppm	(d)
f	7.65 ppm	(q)
g	7.9 ppm	(d)
h	8.05 ppm	(d)
i	8.4 ppm	(q)
j	9.2 ppm	(d)
k	11,5 ppm	

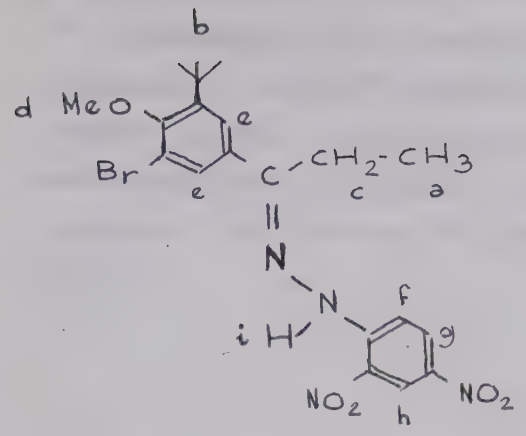
solvant $CDCl_3$		
a	1,25 ppm	(t)
b	1,4 ppm	(s)
c	2,75 ppm	(q)
d	3,9 ppm	(s)
e	massif de 6,8 à 7,3 ppm	
f	massif de 8 à 8.4 ppm	
g	9 ppm	(d)
h	11.3 ppm	

TABLEAU LII

solvant C_6D_6		
a	1 ppm	(t)
b	1,55 ppm	(s)
c	2,45 ppm	(q)
d	3,4 ppm	(s)
e	6,65 ppm	(d)
f	7,5 ppm	(q)
g,h,i,j, pic à 7,2 ppm + massif de 7,8 à 8,2 ppm		

solvant C_6D_6		
a	1,15 ppm	(t)
b	1,5 ppm	(s)
c	2,55 ppm	(q)
d	3,3 ppm	(s)
e,f,g, massif aromatique de 6,2 à 8,2 ppm		

A'
rouge



B'
jaune

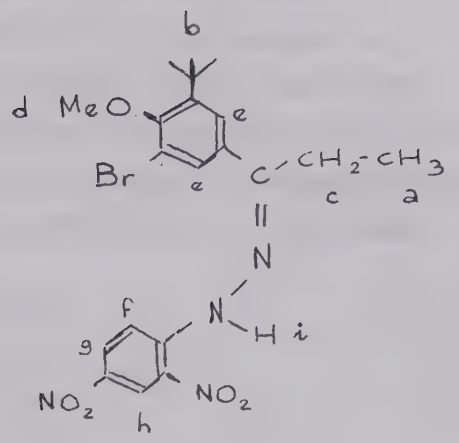


TABLEAU LIII

solvant $CDCl_3$		
a	1,35 ppm	(t)
b	1,5 ppm	(s)
c	2,85 ppm	(q)
d	4 ppm	(s)
e	deux doublets à 7,85 et 7,95 ppm	
f	8,1 ppm	(d)
g	8,45 ppm	(q)
h	9,25 ppm	(d)
i	11,6 ppm	

solvant $CDCl_3$		
a	1,25 ppm	(t)
b	1,45 ppm	(s)
c	2,75 ppm	(q)
d	4,05 ppm	(s)
e	deux doublets à 7,3 et 7,5 ppm	
f	8,1 ppm	(d)
g	8,4 ppm	(q)
h	9,1 ppm	(d)
i	11,25 ppm	

TABLEAU LIV

solvant C_6D_6		
a	0,9 ppm	(t)
b	1,45 ppm	
c	2,3 ppm	(q)
d	3,85 ppm	(s)
e,f,g,h,	massif de 6,2 à 8,2 ppm	

solvant C_6D_6		
a	1,15 ppm	(t)
b	1,5 ppm	(s)
c	2,45 ppm	(q)
d	3,8 ppm	(s)
e,f,g,h,	massif de 6,2 à 8,2 ppm	

Nous dégageons de l'examen des tableaux les conclusions suivantes :

1°) - KARABATSOS (87) signale qu'un CH_2 placé en cis par rapport au groupement " anilino" résonne à un champ plus élevé que lorsqu'il est placé en trans. Ceci est surtout caractéristique lorsque le spectre est enregistré dans un solvant aromatique. Si l'on compare les spectres des composés A et A' à ceux des spectres des composés B et B', on a, dans C_6D_6 :

	δCH_2
A	2,45 ppm
A'	2,3 ppm
B	2,55 ppm
B'	2,45 ppm

Les composés B et B' résonnent à un champ plus élevé (0,1 ppm) que les composés A et A'. Dans les composés A et A', le CH_2 et le groupe " anilino" seraient donc en cis.

2°) - KARABATSOS (87) compare les différences des déplacements chimiques des isomères cis et trans enregistrés dans un solvant aromatique puis dans un solvant chloré aliphatique. Il montre que chacun des isomères cis et trans résonnent à un champ plus élevé dans le benzène que dans un solvant aliphatique et que la différence peut être de trois à six fois plus grande pour le cis que pour le trans. Si l'on compare à nos résultats, nous avons :

TABLEAU LV

A	B
$CDCl_3$: δ = 2,9 ppm ; C_6D_6 : δ = 2,45 ppm ; Δ = 0,45 ppm	$CDCl_3$: δ = 2,75 ppm ; C_6D_6 : δ = 2,55 ppm ; Δ = 0,2 ppm
A'	**B'**
$CDCl_3$: δ = 2,85 ppm ; C_6D_6 : δ = 2,3 ppm ; Δ = 0,55 ppm	$CDCl_3$: δ = 2,75 ppm ; C_6D_6 : δ = 2,45 ppm ; Δ = 0,3 ppm

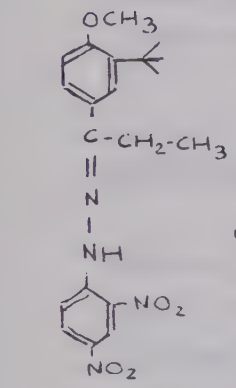
Dans les composés A et A', Δ est environ 2 fois plus grand que dans les composés B et B'. Ceci confirme notre hypothèse du 1°).

3°) - Si l'on compare l'ensemble des déplacements chimiques des protons aromatiques (spectres enregistrés dans $CDCl_3$), on s'aperçoit, surtout dans le cas des composés A' et B', que cet ensemble est plus blindé dans les isomères trans que dans les isomères cis.

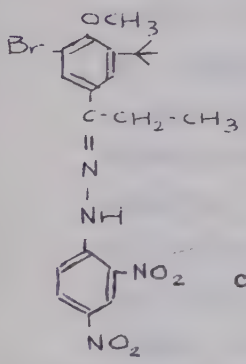
Si l'on construit les modèles moléculaires, on voit en effet que dans les isomères trans, les deux groupes aromatiques sont face à face et provoquent ainsi un blindage mutuel. Cette troisième observation est toujours en faveur de notre hypothèse.

4°) - Un argument supplémentaire nous est fourni par l'examen des spectres de ces composés dans le visible. Les composés A et A' permettent aux deux noyaux de se mettre dans un plan. La résonance est donc facile. Par contre, pour B et B' la coplanéïté n'est pas possible. Il y a donc empêchement de la mésomérie. Il en résulte un effet hypsochrome. On peut donc affirmer que les dérivés jaunes possèdent les formules B et B' les rouges A et A'.

TABLEAU LVI



solvants	rouge A		jaune B	
	λ max.nm	ε	λ max.nm	ε
benzène	39I	25.700	370	2I.300
éthanol	39I	26.300	369	23.I00
CCl_4	384	28.000	363	24.500
éther	382	30.I00	362	25.700
cyclohexane	378	28.000	358	24.700
hexane	374	29.000	355	26.800



solvants	rouge A'		jaune B'	
	λ max.nm	ε	λ max.nm	ε
benzène	380	27.700	365	26.500
éthanol	379	28.400	364	22.300
CCl_4	372	28.000	356	27.500
éther	37I	29.500	356	26.700
cyclohexane	369	27.800	352	27.600
héxane	367	29.500	349	27.I00

Nous conclurons donc en disant que les composés A et A' sont les isomères cis, c'est-à-dire SYN, d'après les conventions de KARABATSOS et que les composés B et B' sont les isomères trans, c'est-à-dire ANTI.

b) - les dérivés bromés (53)

La bromuration en milieu acqueux fixe l'halogène dans le noyau. Toutes les positions en ortho et en para du groupe hydroxyle qui sont disponibles sont bromées. On relève cette fois une exception. La bromuration du tertio-butyl-3 propionyl-6 phénol conduit, non pas au dérivé dibromé attendu, mais au tertio-butyl-3 bromo-4 propionyl-6 phénol, vraisemblablement pour des questions d'empêchement stérique. Les dérivés sont recris-

tallisés dans l'éthanol (ortho) ou dans les mélanges éthanol-eau.

c) - les éthers méthyliques

Formés par action du sulfate diméthylique sur les acylphénols (44) sont purifiés par recristallisation dans l'hexane.

La méthylation classique échoue avec certains composés ayant le groupe hydroxyle encombré, notamment le tertio-butyl-2 propionyl-6 phénol et son dérivé bromé en 4. Dans ce cas, on opère la métallation du phénol en solution dans le tétrahydrofuranne par l'hydrure de sodium, puis on fait agir l'iodure de méthyle sur le phénate de sodium obtenu.

d) - les alcools secondaires

Par réduction du groupement carbonyle (44). Nous avons étudié la réduction du groupe $>C=O$ dans la série des acylanisoles au moyen du borohydrure de potassium. Les alcools secondaires obtenus sont recristallisés dans l'hexane.

3°) - Méthode analytique employée dans l'étude cinétique de la transposition du propionate de tertio-butyl-2 phényle.

Dissoudre trois grammes d'ester dans neuf centimètres cubes de solvant. Refroidir la solution à 0°C. Introduire le catalyseur dans la solution à raison de une mole de catalyseur par mole d'ester. L'introduction de tout réactif nécessite une nouvelle pesée du réacteur. On porte la température à 20°C $\pm$ 1°C, que l'on maintient constante. Une agitation permanente est réalisée à l'aide d'un barreau magnétique. On effectue des prélèvements à des temps différents. Ces prélèvements sont recueillis dans des flacons tarés contenant 3 cm3 d'HCl au 1/3. L'hydrolyse est instantanée et la réaction stoppée immédiatement. Après pesée du flacon, on extrait avec du benzène le résultat de l'hydrolyse (10 cm3, puis 5 cm3). On réunit les extraits benzéniques et on complète le volume à 20 cm3 en fiole jaugée avec le même solvant. Neutraliser cette solution par addition de 1 g de CO_3NHa. La solution benzénique obtenue sera divisée en deux parties :

a) - 5 cm3 de cette solution, mesurés à la pipette 2 traits, sont réservés pour la chromatographie en phase gazeuse.

Nous utilisons un chromatographe Aerograph modèle Hy-Fi 600c . La détection des substances est réalisée par ionisation de flamme. On dispose d'un enregistreur-intégrateur Honeywell. La colonne est en acier inoxydable, de 1,5 m de longueur et de diamètre 1/8 de pouce. On utilise comme support le Chromosorb W 22-23 AFNOR, traité HMDS, sur lequel on dépose

5 % de phase stationnaire, une huile de silicone SE 30. La température de la colonne est 140°C et celle de l'injecteur 250°C. L'azote est utilisé comme gaz vecteur (20 cm3/mn), à la pression d'entrée de 0,6 bar. Le débit d'hydrogène est également de 20 cm3/mn.

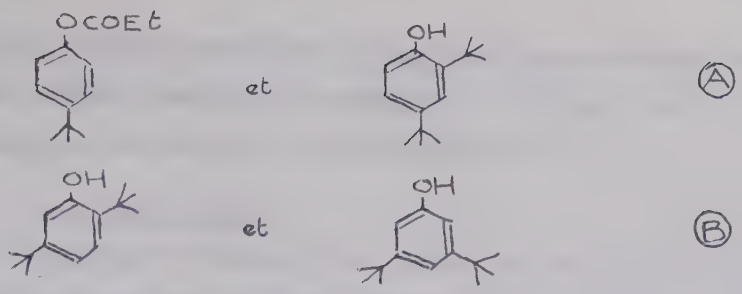
On identifie et dose, dans l'ordre de sortie sur la colonne, les composés suivants, l'hexadécane servant d'étalon interne :

n° 1	tertio-butyl-2 phénol
n° 2	tertio-butyl-4 phénol
n° 3	propionate de tertio-butyl-2 phényle
n° 4	propionate de tertio-butyl-4 phényle
n° 6	hexadécane (témoin)
n° 7	propionate de di-tertio-butyl-2,4 phényle

Le tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol (n° 5), apparaît juste avant l'exadécane dans ces conditions, mais se dégrade sur la colonne. Des essais de programmation de température entre 130 et 200° (injecteur à $\geqslant$ 300°) ont permis de sortir de la colonne le propionyl-4 phénol (n° 8) et le tertio-butyl-2 propionyl-4 (n° 9). Malheureusement ces composés sont également dégradés thermiquement, et de ce fait, on ne peut pas les estimer par cette voie. De toute façon, après chaque injection, dès la sortie de l'hexadécane, on programme la température de la colonne jusqu'à 200° pour purger la colonne, ceci afin d'éviter des perturbations de la ligne de base de l'enregistrement dans le chromatogramme suivant.

Pour l'étude de l'isomérisation des divers phénols, par CPV, on réalise l'extraction avec de l'éther au lieu de benzène. On modifie également les conditions de température et de pression, de manière à bien séparer les divers composés obtenus. Par exemple, en présence du phénol simple, on débute la chromatographie avec une pression d'azote de 0,1 bar. Dès que le phénol est sorti, on rétablit la pression habituelle de 0,6 bar. Ceci a pour but d'éviter que le pic du phénol ne soit confondu ou enchevêtré avec le pic de l'éther.

A côté de l'hexadécane, nous avons également utilisé comme étalons internes, l'heptadécane et l'octadécane (Polyscience Corp. Keniworth, Illinois, USA), selon les nécessités des chromatogrammes. Quand la colonne SE 30 s'avérait inefficace pour la séparation de certains composés, nous avons utilisé une colonne XE 60. D'ailleurs, il est conseillé d'utiliser au moins deux colonnes de polarités différentes pour s'assurer de la validité des résultats et d'éviter toute confusion (88). Par exemple, les couples de composés suivants, confondus dans les chromatogrammes obtenus sur colonne SE 30 sont très bien séparés sur la colonne XE 60, plus polaire.



b) - l'autre partie de la solution benzénique est réservée pour la chromatographie en couche mince. On utilise des plaques recouvertes de silice DF-5 CAMAG (épaisseur de la couche 0,25 mm). Divers solvants de développement ont été mis en oeuvre :

- benzène-acétate d'éthyle-acide acétique 90/5/5 (V/V)

Ce solvant permet, à la température de 20°C, de séparer les deux para-acylphénols obtenus dans les diverses transpositions :

le propionyl-4 phénol Rf ≠ 0,3 et

le tertio-butyl-2 propionyl-4 phénol Rf ≠ 0,5

- le développement à l'aide du benzène, permet de séparer les deux ortho-acylphénols :

le tertio-butyl-2 propionyl-6 phénol Rf ≠ 0,8 et

le tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol Rf ≠ 0,6

- un troisième solvant est utilisé pour la résolution de mélanges très complexes, obtenus principalement avec $SbCl_5$ et $ReCl_5$. On opère à la température de + 5°C, au lieu de + 20°C avec les deux solvants précédents. Ce solvant à la composition suivante :

trimethyl-2,2,4 pentane-acétate-d'éthyle-acide acétique 95/5/IO (V/V)

Il sépare les quatre ortho-acylphénols suivants :

di-tertio-butyl-2,4 propionyl-6 phénol Rf ≠ 0,8

tertio-butyl-2 propionyl-6 phénol Rf ≠ 0,7

tertio-butyl-4 propionyl-2 phénol Rf ≠ 0,6

propionyl-2 phénol Rf ≠ 0,5

Dans ces conditions, le propionyl-4 phénol et le tertio-butyl-2 propionyl-4 phénol ont des Rf de 0.1 et de 0,3 respectivement, mais ces composés sont souillés de goudron. D'ailleurs, dans le chromatogramme, d'autres individus chimiques purs viennent s'insérer entre le propionyl-2 phénol et le tertio-butyl-2 propionyl-4 phénol.

La séparation des di-tertio-butyl-2,5 phénol et di-tertio-butyl-3,5 phénol est également bien résolue par chromatographie en couche mince sur silicagel, en utilisant le mélange benzène-cyclohexane 50/50 (v/v) pour le développement. Les valeurs des Rf obtenues sont les suivantes:

di-tertio-butyl-2,5 phénol Rf ≠ 0,73

di-tertio-butyl-3,5 phénol Rf ≠ 0,22

Röder et coll. (89) conseillent d'utiliser des mélanges azéotropiques homogènes comme solvant de développement en CCM, ceci pour éviter des dimixtions du solvant en cours de chromatographie.

mode opératoire

Déposer à l'aide d'un dispositif approprié 0,5 cm3 de la solution benzénique sur une chromatoplaque de 20 cm x 20 cm. Le dépôt obtenu représente une bande de 16 cm x 0,5 cm. On développe le chromatogramme avec le solvant convenable. Après développement et séchage à l'air, on repère sous la lampe UV (254 nm) la bande correspondante au composé à doser. On l'encadre par deux traits parallèles distants de 10 mm, à l'aide d'une spatule. On recueille la silice correspondante dans un erlenmeyer de 50 cm3. On extrait la substance organique en traitant la silice avec de l'éthanol (20 cm3 x 3). On agite chaque extraction pendant 10 mn. On réunit les extraits alcooliques et on complète le volume à 100 cm3 en fiole jaugée à l'aide d'éthanol. On examine la solution par spectrophotométrie UV (relever la densité optique D_E à la longueur d'onde considérée, λ maxi nm).

Un échantillon de référence de chaque substance pure est chromatographié dans les mêmes conditions, puis examiné par spectrométrie UV.

Dissoudre environ 50 mg d'étalon (p) dans 20 cm3 de benzène. Déposer sur la plaque 0,5 cm3 de la solution obtenue. Extraire la silice recueillie avec 100 cm3 d'alcool. Soit D_T la densité optique relevée à la longueur d'onde considérée. Le poids X, en mg, du composé à doser contenu dans les 20 cm3 de la solution benzénique est donné par la formule :

$$\frac{p \times D_E}{D_T} = X \text{ mg}$$

Le pourcentage du composé à doser contenu dans l'essai (par rapport à la totalité du poids de l'ester mis en oeuvre) est obtenu par :

$$\frac{X \times 100}{\frac{E \times P}{M}} = \%$$

Dans cette formule, E représente le poids de l'ester mis en oeuvre dans l'essai, M, la masse totale contenue dans le réacteur (ester + solvant + catalyseur) et P, le poids du prélèvement.

Le spectre UV, de même que la valeur de Rf servent également à caractériser les substances. Toutes ont été vérifiées par IR, après extraction et confection de pastilles de KBr.

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE tert-BUTYL-2 PHENYLE (97)

Essai n° 1

Couler 21 cm3 de tétrachlorure de titane dans une solution de 17,85 grammes d'ester dans 60 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 24 heures à 20°C. Décomposer ensuite le complexe dans le mélange glace (200 g) - acide chlorhydrique (d = 1,19 60 cm3). Extraire la fraction organique avec de l'éther. Evaporer l'éther. Distiller le résidu sous pression réduite. Traiter le distillat obtenu avec de l'hexane bouillant (300 cm3). La partie insoluble dans l'hexane est recristallisée dans le mélange benzène/cyclohexane (3 : 4).
Nous obtenons :

tert-BUTYL-2 PROPIONYL-4 PHENOL : 12,75 g 71.4 % F = 159°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 227-228°

tert-butyl-2 propionyl-4 anisole
En traitant 6,257 grammes de tert-butyl-2 propionyl-4 phénol par le sulfate diméthylique, nous obtenons 6,693 grammes d'éther méthylique (100 %) (solvant de recristallisation : hexane).
E_{20} = 167° F = 66-67°
dinitro-2,4 phénylhydrazones : On isole les deux isomères SYN et ANTI , par recristallisation de ce dérivé dans le mélange éthanol-acétate d'éthyle. Ces deux dérivés, chromatographiés sur gel de silice G avec le benzène présentent la même valeur de Rf (0,75).
Aiguilles rouges F = 163° SYN et cristaux jaunes F = 177° ANTI

tert-butyl-2 (hydroxy-1 propyl)-4 anisole
En traitant 5,451 grammes de tert-butyl-2 propionyl-4 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 5,183 grammes d'alcool secondaire (94,2 %).
liquide incolore n_D^{20} = 1,516 d_{20} = 0,998 RMc = 66,4 RMt = 67,3

tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 phénol
Dissoudre 1,002 gramme de tert-butyl-2 propionyl-4 phénol dans le mélange acétone (30 cm3) - acide chlorhydrique (d = 1,19) (10 cm3). Couler cette solution en 10 minutes dans 100 cm3 de bromure-bromate 0,2 N sous agitation. Après 4 heures, filtrer les cristaux obtenus, laver à l'eau jusqu'à neutralité, sécher sous vide phosphorique, recristalliser dans l'éthanol aqueux. On obtient 1,342 gramme de tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 phénol(97 %) . F = 70°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 215°

tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 anisole

En traitant 16,037 grammes de tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 phénol par le sulfate diméthylique, nous obtenons 13,568 grammes d'éther méthylique (80.7 %).

liquide incolore E_{15} = 172° n_D^{20} = 1,549 d_{20} = 1,2789 RMc = 72,7 RMt = 74,4

dinitro-2,4, phénylhydrazones ; On isole les deux isomères SYN et ANTI par recristallisation de ce dérivé dans le mélange éthanol-acétate d'éthyle. Aiguilles rouges F = 160° SYN et cristaux jaunes F = 188° ANTI

tert-butyl-2 bromo-6 (hydroxy-1 propyl)-4 anisole

En traitant 12,080 grammes de tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 11,25 grammes d'alcool secondaire (92,5 %). Liquide incolore E_{15} = 173-176° n_D^{40} = 1,5345 d_{40} = 1,247 RMc = 74,2 RMt = 75,1

Essai n° 2

Introduire en 15 minutes, 35 grammes de tétrachlorure de zirconium dans une solution de 17,85 grammes d'ester dans 60 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 8 jours à 20°. Après isolement, le produit est recristallisé dans l'éthanol. Nous obtenons :

tert-BUTYL-4 PROPIONYL-2 phenol : 12,639 g 71 %

Ce composé est identique à celui obtenu dans la transposition du propionate de tert-butyl-4 phényle. De ce fait, il sera décrit ultérieurement.

Essai n° 3

Couler en 5 minutes, 1,65 cm3 de $TiCl_4$ dans 2 grammes de propionate de tert-butyl-2 phényle. Maintenir le complexe pendant 2 heures à 100°. Après refroidissement, on procède à l'hydrolyse de la masse. On extrait à l'éther, puis on lave la solution éthérée à l'eau à neutralité. On dépose la solution éthérée sur une chromatoplaque revêtue d'une couche épaisse de silice PF 254 Merck (e = 2 mm). On développe le chromatogramme avec du benzène. Parmi les nombreux composés repérés sous UV (254 nm), on isole, après extraction de la silice avec de l'éther et évaporation du solvant :

tert-BUTYL-2 PROPIONYL-6 PHENOL : 0,420 g 2I % Rf = 0,80

Ce composé est identique à celui obtenu dans l'essai n° 4, à caractère préparatif. De ce fait, ses constantes physiques seront données plus loin.

Essai n° 4

Introduire en 10 minutes 130 grammes de pentachlorure de niobium dans une solution de 100 grammes d'ester dans 300 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 24 heures à 20°C. Après hydrolyse du complexe, extraire la partie organique avec de l'éther. Laver l'éther à neutralisé. Distiller l'éther, puis le résidu sous vide. Le distillat représente 35,076 grammes. Dissoudre le distillat dans de l'éther. Laver la solution éthérée avec de la soude normale, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Distiller l'éther, puis le résidu sous vide. On recueille une fraction de coeurs passant entre 140-143° sous 13 mm. Le distillat se solidifie. On le recristallise dans une partie d'éthanol. Nous avons obtenu :

tert-BUTYL-2 PROPIONYL-6 PHENOL : 21,9 g 21,9 %

E_{I3} = 143° F = 36°

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 201°

tert-butyl-2 propionyl-6 anisole

Incorporer petit à petit 2,2 grammes d'hydrure de sodium à 70 % dans une solution de 10 grammes de tert-butyl-2 propionyl-6 phénol dans 40 cm3 de tétrahydrofurane. On obtient une solution verte et un abondant dégagement d'hydrogène est observé. Après 15 minutes d'agitation à la température ambiante, introduire dans cette solution 5,5 cm3 d'iodure de méthyle, agiter 15 minutes à température ambiante et porter le mélange pendant 2 heures à 70°. Couler ensuite dans 240 cm3 d'eau. Extraire avec de l'éther (50 cm3 x 4). Réunir les fractions éthérées et les laver à l'eau jusqu'à neutralité. Déshydrater l'éther sur SO_4Na_2. Evaporer l'éther sur un bain-marie, puis distiller le résidu sous pression réduite, en fractionnant. On recueille 9,199 grammes de produit pur (86,1 %).

E_{I3} = 138° n_D^{20} = 1,510 d_{20} = 0,9956 RMc = 64,9 RMt = 66,2

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 113°

tert-butyl-2 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

En traitant 6,9II grammes de tert-butyl-2 propionyl-6 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 5,464 grammes d'alcool secondaire (78,3 %).

E_{I3} = 150-151°. n_D^{21} = 1,515 d_{20} = 1,0013 RMc = 66,4 RMt = 67,0

tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 phénol

Dissoudre 1,008 gramme de tert-butyl-2 propionyl-6 phénol dans le mélange acide acétique (30 cm3) - acide chlorhydrique (d = 1,19 10 cm3). Couler cette solution en 10 minutes dans 100 cm3 de bromure-bromate 0,2 N sous agitation. Après 5 heures de contact, filtrer les cristaux obtenus, les laver à l'eau jusqu'à neutralité, puis les sécher sous vide phosphorique. On recristallise ensuite deux fois le produit dans de l'éthanol à 96 °. On obtient 1,295 gramme de tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 phénol (93 %). F = 96°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 216-217°

tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 anisole

Incorporer en 1 heure 1,6 gramme d'hydrure de sodium à 70 % dans une solution de 9,8 grammes de tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 phénol dans 40 cm3 de tétrahydrofurane. On obtient une solution verte et un abondant dégagement d'hydrogène est observé. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, introduire dans cette solution 4 cm3 d'iodure de méthyle. Agiter 3 heures à température ambiante et porter le mélange pendant 2 heures au reflux. Extraction et purification identiques à celles de l'éther non bromé précédent. Nous obtenons 6,163 grammes d'éther méthylique (59,7 %)
Liquide incolore
E_{16} = 173-174° n^{20}_D = 1,529 d_{20} = 1,2166 RMc = 72,7 RMt = 75,8
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 181°

tert-butyl-2 bromo-4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

En traitant 5,915 grammes de tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 4,336 grammes d'alcool secondaire (72,8 %). Liquide incolore E_{18} = 190° n^{20}_D = 1,5355
n^{40}_D = 1,528 d_{40} = 1,2173 RMc = 74,2 RMt = 76,2

Essai n° 5

Introduire en 5 minutes 4,408 grammes de $SbCl_5$ dans une solution de 3,004 grammes de propionate de tert-butyl-2 phényle dans 9 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 7 heures à 20°. Extraction et chromatographie sur PF 254 Merck, selon le procédé décrit pour l'essai n° 3. Dans le chromatogramme, ce composé se situe entre le tert-butyl-2 propionyl-4 phénol et le propionyl-2 phénol. Son Rf est voisin de 0,5.

tert-BUTYL-2 di-PROPIONYL-4,6 PHENOL : 0,219 g 7,3 %
F = 64° , aisément sublimable

Spectre de masse : $M^+ = 262$

Spectre RMN : ($CDCl_3$) Deux triplets (δ = 1,3 ppm et 1,35 ppm) pour les méthyles des groupements carbonyle ; un singulet (δ = 1,5 ppm) pour les méthyle du groupement tert-butyle; un quadruplet (δ = 3 ppm) pour le CH_2 du groupement carbonyle en ortho par rapport à l'hydroxyle ; un quadruplet (δ = 3,15 ppm) pour le CH_2 du carbonyle en para par rapport à l'hydroxyle; un doublet (δ = 8,15 ppm) pour H_2 et un autre doublet pour H_5 (8,4 ppm) (couplage méta).

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 2I5°

Seul le groupement carbonyle en position para par rapport à l'hydroxyle réagit. Spectre IR : (KBr) 1640 cm^{-1} (C=N) 1610 cm^{-1} (carbonyle cétone ortho)

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE tert-BUTYL-3 PHENYLE

Couler 16,5 cm3 de tétrachlorure de titane dans une solution de 21 grammes d'ester dans 60 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 26 heures à 20°C. Après isolement, le produit distillé est recristallisé dans l'éthanol à 96°. Nous avons obtenu :

tert-BUTYL-3 PROPIONYL-6 PHENOL : 19,269 g 91,7 %

E_{II} = 149-150° F = 48-49°

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 2I5°

tert-Butyl-3 propionyl-6 anisole

En traitant 12,314 grammes de tert-butyl-3 propionyl-6 phénol par le sulfate diméthylique, nous obtenons 11,805 grammes d'éther méthylique (89,8 %).

E_{I4} = I59-I60° n^{20}_D = 1,521 d_{20} = 1,0034 RMc = 64,9 RMt = 66,8

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 89°

tert-butyl-3 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

En traitant 9,587 grammes de tert-butyl-3 propionyl-6 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 8,902 grammes d'alcool secondaire (92,5 %). F = 32° E_{I2} = 154° n^{20}_D = 1,5I35 d_{20} = 0,9925 RMc = 66,4 RMt = 67,3

bromo-4 tert-butyl-3 propionyl-6 phénol

Dissoudre 4,027 grammes de tert-butyl-3 propionyl-6 phénol dans 60 cm3 d'acide acétique. Ajouter 20 cm3 d'acide chlorhydrique (d = 1,19). Couler cette solution en 30 minutes, dans 400 cm3 de bromure-bromate

0,2 N sous agitation. Après 4 heures de contact, décanter la phase aqueuse. Dissoudre le résidu huileux dans 80 cm3 d'éthanol à 96°. Ajouter 150 grammes de glace pilée. On obtient un solide jaune clair, assez dense. Décanter l'alcool aqueux. Laver le solide avec 20 cm3 d'éthanol à 96° ; filtrer, essorer, puis le recristalliser dans de l'éthanol à 96°. On obtient 4,588 grammes de bromo-4 tert-butyl-3 propionyl-6 phénol (82,4 %).
F = 47°
Spectre RMN : ($CDCl_3$) : un triplet (centré à δ = 1,26 ppm) pour le méthyle du groupement éthyle ; un singulet (δ = 1,53 ppm) pour le méthyle du groupement tert-butyle; un singulet (δ = 1,76 ppm) pour le proton du groupement hydroxyle ; un quadruplet (centré sur δ = 3,08 ppm) pour le CH_2 du groupement éthyle ; un singulet (δ =7,12 ppm) pour H_2 et un singulet (δ = 7,96 ppm) pour H_5 .
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 242-243°

bromo-4 tert-butyl-3 propionyl-6 anisole

En traitant 12,374 grammes de bromo-4 tert-butyl-3 propionyl-6 phénol par le sulfate diméthylique, nous obtenons 12,920 grammes d'éther méthylique (99,5 %). Recristallisation dans l'hexane . F = 98°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 155-156°

bromo-4 tert-butyl-3 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

En traitant 9,927 grammes de bromo-4 tert-butyl-3 propionyl-6 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 9,993 grammes d'alcool secondaire (100 %).
E_{20} = 183-184° n_D^{20} = 1,539 d_{20} = 1,2485 RMc = 74,2 RMt = 75,6

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE tert-BUTYL-4 PHENYLE

Introduire 29 grammes de tétrachlorure de titane dans une solution de 21 grammes d'ester dans 60 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 8 jours à 20°C. Après isolement, le produit distillé est recristallisé dans l'éthanol à 96° . Nous avons obtenu :

tert-BUTYL-4 PROPIONYL-2 PHENOL : 16,358 g 77,9 %
E_{12} = 145-146° F = 31°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 191°

tert-butyl-4 propionyl-2 anisole

En traitant 12 grammes de tert-butyl-4 propionyl-2 phénol par le sulfate diméthylique, nous obtenons 10,665 grammes d'éther méthylique (82,9 %).
E_{15} = 166-167° F = 46°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 122-123°

tert-butyl-4 (hydroxy-1 propyl)-2 anisole

En traitant 8,84I grammes de tert-butyl-4 propionyl-2 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 8,145 grammes d'alcool secondaire (9I,3 %). E_{I2} = 151° F = 56-57°

bromo-2 tert-butyl-4 propionyl-6 phénol

Dissoudre 1,056 gramme de tert-butyl-4 propionyl-2 phénol dans le mélange acide acétique (30 cm3) - acide chlorhydrique (d = 1,19 10 cm3) . Couler cette solution en 10 minutes, dans 100 cm3 de bromure-bromate 0,2 N sous agitation. Après 24 heures, filtrer les cristaux obtenus, laver à l'eau jusqu'à neutralité, sécher sous vide phosphorique, recristalliser dans de l'éthanol à 96°. On obtient 1,414 gramme de bromo-2 tert-butyl-4 propionyl-6 phénol (96,8 %) . Le propionate de bromo-2 tert-butyl-4 phényle (14,175 grammes), laissé en contact pendant 8 jours à 20°C avec 10 grammes de chlorure d'aluminium, conduit également au même composé (3,4 grammes, 24 %). F = 125°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 245°

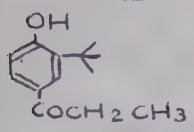
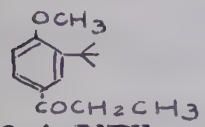
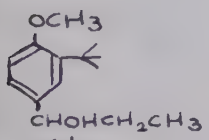
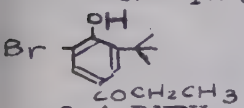
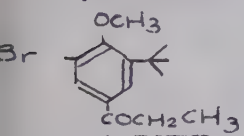
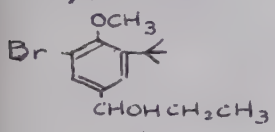
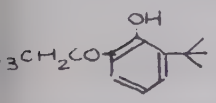
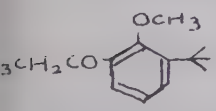
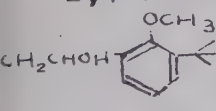
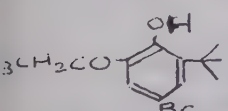
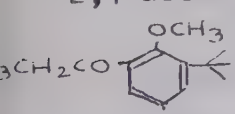
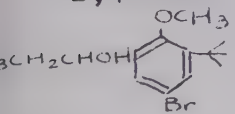
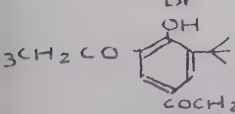
bromo-2 tert-butyl-4 propionyl-6 anisole

En traitant 16,110 grammes de bromo-2 tert-butyl-4 propionyl-6 phénol par le sulfate diméthylique, nous obtenons 15,015 grammes d'éther méthylique (90,7 %). Liquide incolore, inodore, E_{IO} = I60-I6I°
n_D^{20} = 1,537 d_{20} = 1,2595 RMc = 72,7 RMt = 74,9
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 121-122°

bromo-2 tert-butyl-4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

En traitant 13,733 grammes de bromo-2 tert-butyl-4 propionyl-6 anisole par le borohydrure de potasium, nous obtenons 11,361 grammes d'alcool secondaire (82,2 %). F = 4I° E_{IO} = 162° n_D^{20} = 1,536 n_D^{40} = 1,528
d_{40} = 1,2327 RMc = 74,2 RMt = 75,2

TABLEAU LVII

Composés	formule brute	Analyse %				
	$C_{13}H_{18}O_2$	Calc.% : C 75.69	H 8.79			
		Tr. : 75.6	8.7			
2,4-DNPH	$C_{19}H_{22}N_4O_5$	Calc.% : C 59.05	H 5.73	N 14.50		
		Tr. : 58.9	5.6	14.5		
	$C_{14}H_{20}O_2$	Calc.% : C 76.32	H 9.15			
		Tr. : 76.2	9.1			
2,4-DNPH	$C_{20}H_{24}N_4O_5$	Calc.% : C 59.39	H 5.98	N 13.85		
		Tr. : 59.3	5.8	13.7	(SYN)	
		: 59.3	5.9	13.8	(ANTI)	
	$C_{14}H_{22}O_2$	Calc.% : C 75.63	H 9.97			
		Tr. : 75.5	9.8			
	$C_{13}H_{17}BrO_2$	Calc.% : C 54.75	H 6.00	Br 28.02		
		Tr. : 54.6	5.9	28.0		
2,4-DNPH	$C_{19}H_{21}BrN_4O_5$	Calc.% : C 49.04	H 4.55	Br 17.17	N 12.04	
		Tr. : 48.9	4.5	17.0	12.0	
	$C_{14}H_{19}BrO_2$	Calc.% : C 56.19	H 6.40	Br 26.70		
		Tr. : 56.1	6.3	26.6		
2,4-DNPH	$C_{20}H_{23}BrN_4O_5$	Calc.% : C 50.11	H 4.83	Br 16.67	N 11.69	
		Tr. : 50.0	4.7	16.6	11.6	(SYN)
		: 50.1	4.8	16.6	11.5	(ANTI)
	$C_{14}H_{21}BrO_2$	Calc.% : C 55.82	H 7.52	Br 26.53		
		Tr. : 55.7	7.4	26.5		
	$C_{13}H_{18}O_2$	Calc.% : C 75.69	H 8.79			
		Tr. : 75.5	8.7			
2,4-DNPH	$C_{19}H_{22}N_4O_5$	Calc.% : C 59.05	H 5.73	N 14.50		
		Tr. : 58.7	5.8	14.6		
	$C_{14}H_{20}O_2$	Calc.% : C 76.32	H 9.15			
		Tr. : 76.6	9.1			
2,4-DNPH	$C_{20}H_{24}N_4O_5$	Calc.% : C 60.00	H 6.04	N 14.00		
		Tr. : 60.0	6.0	14.0		
	$C_{14}H_{22}O_2$	Calc.% : C 75.63	H 9.97			
		Tr. : 76.0	9.8			
	$C_{13}H_{17}BrO_2$	Calc.% : C 54.75	H 6.00	Br 28.02		
		Tr. : 54.7	5.6	28.2		
2,4-DNPH	$C_{19}H_{21}BrN_4O_5$	Calc.% : C 49.04	H 4.55	Br 17.17	N 12.04	
		Tr. : 48.7	4.5	17.0	12.1	
	$C_{14}H_{19}BrO_2$	Calc.% : C 56.19	H 6.40	Br 26.70		
		Tr. : 56.0	6.3	26.5		
2,4-DNPH	$C_{20}H_{23}BrN_4O_5$	Calc.% : C 50.11	H 4.83	Br 16.67	N 11.69	
		Tr. : 50.2	4.8	16.9	11.8	
	$C_{14}H_{21}BrO_2$	Calc.% : C 55.82	H 7.52	Br 26.53		
		Tr. : 55.8	7.3	26.4		
	$C_{16}H_{22}O_3$	Calc.% : C 73.26	H 8.45			
		Tr. : 73.0	8.2			
2,4-DNPH (mono en para)	$C_{22}H_{26}N_4O_6$	Calc.% : C 59.72	H 5.92	N 12.66		
		Tr. : 59.6	5.9	12.4		

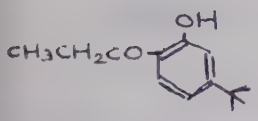
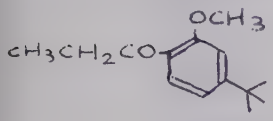
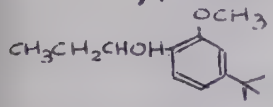
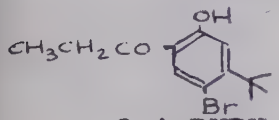
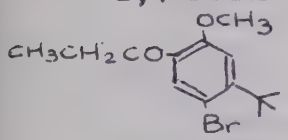
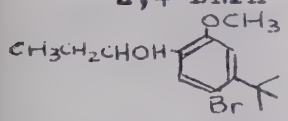
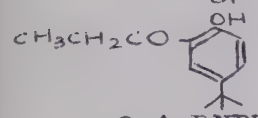
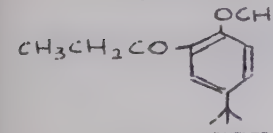
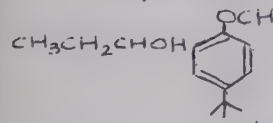
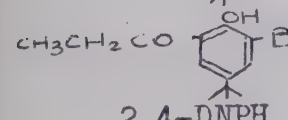
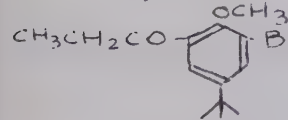
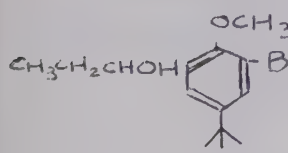
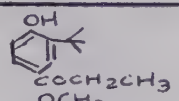
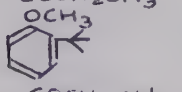
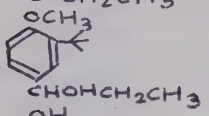
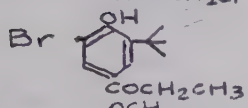
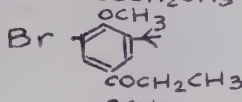
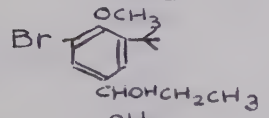
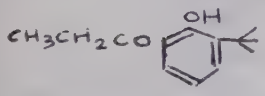
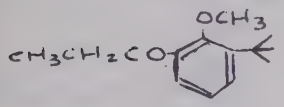
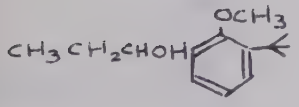
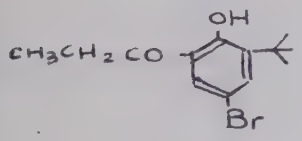
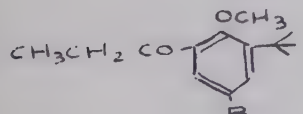
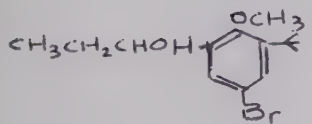
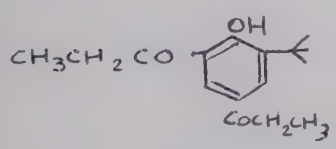
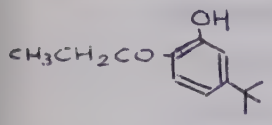
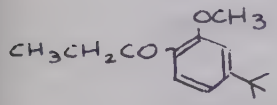
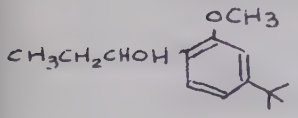
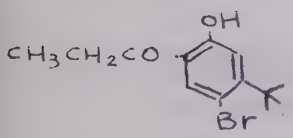
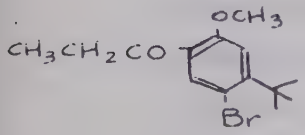
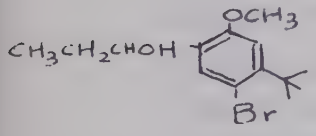
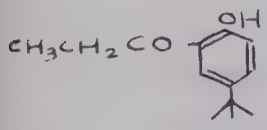
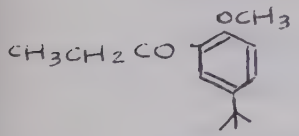
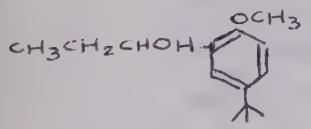
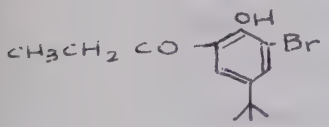
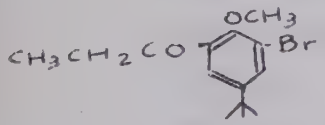
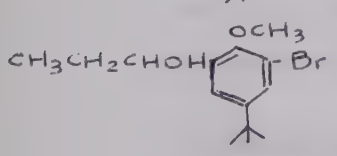
Composés	formule brute	Analyse %			
	$C_{13}H_{18}O_2$	Calc.% : C 75.69	H 8.79		
		Tr. : 75.6	8.7		
2,4-DNPH	$C_{19}H_{22}N_4O_5$	Calc.% : C 59.05	H 5.73	N 14.50	
		Tr. : 58.9	5.6	14.4	
	$C_{14}H_{20}O_2$	Calc.% : C 76.32	H 9.15		
		Tr. : 76.2	9.0		
2,4-DNPH	$C_{20}H_{24}N_4O_5$	Calc.% : C 59.39	H 5.98	N 13.85	
		Tr. : 59.3	5.9	13.7	
	$C_{14}H_{22}O_2$	Calc.% : C. 75.63	H 9.97		
		Tr. : 75.5	9.9		
	$C_{13}H_{17}BrO_2$	Calc.% : C 54.75	H 6.00	Br 28.02	
		Tr. : 54.6	5.9	28.0	
2,4-DNPH	$C_{19}H_{21}BrN_4O_5$	Calc.% : C 49.04	H 4.55	Br 17.17	N 12.04
		Tr. : 48.8	4.5	17.1	11.9
	$C_{14}H_{19}BrO_2$	Calc.% : C 56.19	H 6.40	Br 26.70	
		Tr. : 56.1	6.3	26.7	
2,4-DNPH	$C_{20}H_{23}BrN_4O_5$	Calc.% : C 50.11	H 4.83	Br 16.67	N 11.69
		Tr. : 50.0	4.7	16.6	11.6
	$C_{14}H_{21}BrO_2$	Calc.% : C 55.82	H 7.02	Br 26.53	
		Tr. : 55.7	6.9	26.4	
	$C_{13}H_{18}O_2$	Calc.% : C 75.69	H 8.79		
		Tr. : 75.6	8.7		
2,4-DNPH	$C_{19}H_{22}N_4O_5$	Calc.% : C 59.05	H 5.73	N 14.50	
		Tr. : 58.9	5.6	14.5	
	$C_{14}H_{20}O_2$	Calc.% : C 76.32	H 9.15		
		Tr. : 76.2	9.1		
2,4-DNPH	$C_{20}H_{24}N_4O_5$	Calc.% : C 59.39	H 5.98	N 13.85	
		Tr. : 59.4	5.9	13.7	
	$C_{14}H_{22}O_2$	Calc.% : C 75.63	H 9.97		
		Tr. : 75.5	9.9		
	$C_{13}H_{17}BrO_2$	Calc.% : C 54.75	H 6.00	Br 28.02	
		Tr. : 54.6	5.9	28.0	
2,4-DNPH	$C_{19}H_{21}BrN_4O_5$	Calc.% : C 49.04	H 4.55	Br 17.17	N 12.04
		Tr. : 48.9	4.5	17.0	11.9
	$C_{14}H_{19}BrO_2$	Calc.% : C 56.19	H 6.40	Br 26.70	
		Tr. : 56.1	6.3	26.6	
2,4-DNPH	$C_{20}H_{23}BrN_4O_5$	Calc.% : C 50.11	H 4.83	Br 16.67	N 11.69
		Tr. : 50.0	4.7	16.6	11.6
	$C_{14}H_{21}BrO_2$	Calc.% : C 55.82	H 7.02	Br 26.53	
		Tr. : 55.7	6.9	26.5	

TABLEAU LVIII

Composés	Spectre UV (éthanol) λ max.nm (ε)	Spectre UV (cyclohexane) λ max.nm (ε)	Spectre IR (nombres d'onde en cm^{-1}) ν O-H	ν C=O	ν C-O
	284 (14400)	262 (14400)	3448	1695	-
	276 (15000)	268 (16000)	-	1685	1255
	274 (1900) 281 (1800)	275 (1950) 282 (1850)	3600	-	1230
	276 (10500)	265 (11000)	3333	1667	-
	262 (10900)	260 (11800)	-	1685	1240
	272 (760) 280 (670)	273 (760) 281 (680)	3600	-	1240
	259 (9700) 334 (4000)	258 (9900) 264 (9100) 335 (4300)	-	1635	-
	249 (4400) 291 (1250)	243 (4300) 287 (1050)	-	1690	1230
	255 (760) 267 (700) 275 (570) 293 (220)	252 (630) 268 (620) 276 (570) 289 (200)	3620	-	1225
	258 (6800) 345 (4000)	257 (7200) 263 (7150) 348 (4200)	-	1640	-
	242 (4600) 296 (1250)	240 (5200) 293 (1200)	-	1695	1235
	276 (800) 283 (800)	277 (800) 284 (800)	3620	-	1225
	247 (20300) 278 (8400) 332 (3300)	244 (28200) 250 (28300) 272 (9600) 278 (9100) 333 (3500)	-	1685 (p) 1640 (o)	-

Composés	Spectre UV (éthanol) λ max.nm (ε)	Spectre UV (cyclohexane) λ max.nm (ε)	Spectre IR (nombres d'onde en cm^{-1}) ν O-H	ν C=O	ν C-O
	259 (14400) 323 (4400)	257 (14500) 263 (14000) 325 (4700)	-	1639	-
	254 (11200) 305 (4400)	249 (11900) 298 (4I00)	-	1675	1235
	273 (2350) 279 (2300)	274 (2I50) 28I (2I50)	3600	-	1230
	260 (10900) 336 (3800)	256 (10800) 263 (11800) 339 (4100)	-	1645	-
	25I (10550) 3I6 (3600)	247 (11250) 3I0 (3500)	-	1675	1230
	230 (9400) 28I (1900) 286 (1900)	230 (9400) 28I (1800) 287 (1800)	3600	-	1235
	255 (9800) 334 (3500)	253 (9900) 258 (9700) 337 (4200)	-	1653	-
	249 (7400) 3I2 (3400)	244 (7800) 305 (3400)	-	1681	1266
	276 (2I50) 28I (2050)	276 (2000) 282 (1900)	3600	-	1240
	260 (8800) 340 (4I00)	260 (8700) 265 (8400) 344 (4200)	-	1639	-
	245 (5050) 297 (1550)	295 (1550)	-	1680	1250
	272 (830) 280 (850)	273 (840) 280 (850)	3600	-	1240

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DI-tert-BUTYL-2,4 PHENYLE

Essai n° 1

Introduire 9,75 grammes de tétrachlorure de titane dans une solution de 13,5 grammes d'ester dans 50 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 7 jours à 20°. Après isolement, le produit distillé est recristallisé dans 2 volumes d'éthanol à 96°. Nous avons obtenu :

DI-tert-BUTYL-2,4 PROPIONYL-6 PHENOL : 9,329 g 69,1 %

E_{I8-20} = 155-156° F = 68°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 2I6°

di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 anisole

Le traitement du di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 phénol par le sulfate diméthylique, en présence d'hydroxyde de sodium, ne conduit pas à l'éther méthylique attendu. La méthylation n'a pas lieu du fait de l'empêchement stérique du groupe OH. On récupère l'acylphénol mis en oeuvre. Nous préparons cet éther méthylique de la façon suivante. Incorporer petit à petit 4 grammes de NaH à 70 % dans une solution de 25 grammes de di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 phénol dans 100 cm3 de tétrahydrofurane. On obtient une solution verte, et un abondant dégagement d'hydrogène est observé. Après 20 minutes d'agitation à la température ambiante, introduire dans cette solution 10 cm3 d'iodure de méthyle et porter le mélange pendant 2 heures à 70°C. Couler ensuite dans 400 cm3 d'eau. Extraire avec de l'éther (200 cm3 et 100 cm3). Réunir les fractions éthérées et les laver à l'eau à neutralité. Déshydrater l'éther sur SO_4Na_2. Evaporer l'éther sur bain-marie, puis distiller le résidu sous pression réduite (23,35 g pureté 94,5 % CPV). L'éther cristallise. Le lendemain, essorer les cristaux à fond sur un verre fritté n° 4 (pression 1 mm). Les cristaux essorés représentent 20,06 grammes. Ces cristaux subiront deux traitements successifs avec 1:2 volume d'hexane chaque, à -15°C. Sécher les cristaux ainsi traités sous vide phosphorique. On recueille 12,872 grammes de produit pur. Le rendement de la méthylation observé sur diverses opérations est de l'ordre de 80 %. E_{I5} = 163° F = 55°
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 193°

di-tert-butyl-2,4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole

En traitant 12,154 grammes de di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 9,58I grammes d'alcool secondaire (78,2 %) . F = 76° E_{16} = 166-168°

Essai n° 2

Introduire 6,85 grammes de chlorure d'aluminium dans une solution de 13,535 grammes d'ester dans 50 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 8 jours à 20°. Après isolement, le produit distillé est recristallisé dans l'éthanol à 96°. Nous avons obtenu :

tert-BUTYL-4 PROPIONYL-2 PHENOL : 7,15 g 52,8 %

Ce composé est identique à celui obtenu dans la transposition du propionate de tert-butyl-4 phényle. De ce fait, il a été décrit précédemment.

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DI-tert-BUTYL-2,6 PHENYLE

Introduire 7,59 grammes de tétrachlorure de titane dans une solution de 10,25 grammes d'ester dans 30 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 8 jours à 20°. Après isolement, le produit obtenu est recristallisé dans de l'éther de pétrole (E = 45-70°). Nous avons obtenu :

DI-tert-BUTYL-2,6 PROPIONYL-4 PHENOL : 4,766 g 46,5 %

F = 137° (litt. 134-5° (90)

Ce composé a été préparé par réaction de Friedel-Crafts par PORTNYKH et coll. (90). Les auteurs font réagir le chlorure de propionyle sur le di-tert-butyl-2,6 phénol en présence de chlorure d'aluminium à la température de -10°. Le rendement en di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 phénol est de 92 %.

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 191°

di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 anisole

Dissoudre 10,82 grammes de di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 phénol dans 200 cm3 de méthanol. Incorporer dans la solution 40 cm3 de sulfate de méthyle neutre. Porter le mélange à 40° afin d'éviter la cristallisation du phénol. Introduire dans la solution, sous agitation, 100 cm3 de NaOH à 20 %, en 1 heure et demie. Agiter le mélange encore 2 heures après l'introduction de soude. Porter ensuite 30 minutes au bain-marie bouillant. Couler dans 600 cm3 d'eau. Extraire à l'éther avec 200, puis 100 cm3. Réunir les extraits éthérés. Les laver à l'eau à neutralité (100 cm3 x 5). Evaporer l'éther. Distiller le résidu. Traiter le distillat avec de l'hexane. On récupère ainsi 4,23 grammes de di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 phénol qui n'a pas réagi (39,1 %). Evaporer ensuite l'hexane. Chromatographier le résidu sur une colonne d'alumine basique, afin d'éliminer les dernières

traces de phénol. On utilise l'hexane comme solvant d'élution. On obtient 4,069 grammes de di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 anisole (35,7 %). liquide incolore n^{20}_D = 1,5165
dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 181°

di-tert-butyl-2,6 (hydroxy-1 propyl)-4 anisole

En traitant 1,724 gramme de di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 anisole par le borohydrure de potassium, nous obtenons 1,741 gramme d'alcool secondaire (100 %) . liquide incolore.

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DI-tert-BUTYL-2,5 PHENYLE

Introduire 11,372 grammes de pentachlorure d'antimoine (5 cm3) dans une solution de 10,058 grammes d'ester dans 30 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange pendant 2 jours à 20°. Après isolement, le produit distillé obtenu est recristallisé dans de l'éthanol. Nous avons obtenu :

tert-BUTYL-3 PROPIONYL-6 PHENOL : 2,18 g 27,7 %
Ce composé est identique à celui obtenu dans la transposition du propionate de tert-butyl-3 phényle. De ce fait, il a été décrit précédemment.

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE DI-METHYL-2,5 PHENYLE

Introduire 2,246 grammes de chlorure d'aluminium dans une solution de 3,024 grammes d'ester dans 9 cm3 de nitrométhane. Maintenir le mélange à la température de 20°C. Des prélèvements sont effectués de temps en temps pour réaliser l'étude cinétique par voie analytique. Après une durée de contact de 28 jours, hydrolyser la masse restante. Traiter le solide obtenu par du benzène. On récupère une certaine quantité de dérivé para pur après recristallisation dans le même solvant (F = 126°). La solution benzènique est chromatographiée sur PF 254 Merck selon le procédé décrit auparavant. Parmi les composés repérés sous UV, on repère un composé ortho que l'on extrait selon la méthode habituelle. On en recueille 117 mg. Il s'agit du diméthyl-2,5 propionyl-6 phénol. Un prélèvement analytique réalisé juste avant l'extraction donne le rendement global de ce composé (9,7 %). F = 42-43°.
Spectre RMN : ($CDCl_3$). Un triplet centré vers 1,2 ppm pour le méthyle du groupe propionyle; deux singulets à 2,15 ppm et à 2,6 ppm pour les méthyle en positions 2 et 5 par rapport à l'hydroxyle; un quadruplet centré vers 3 ppm pour le CH_2 du groupe propionyle; un quadruplet centré vers 6,9 ppm représentant 2 protons aromatiques situés en ortho l'un de l'autre; un singulet à 12,2 ppm qui s'efface à l'eau lourde : OH phénolique

la position de ce signal penche en faveur d'un OH chelaté à un C=O en ortho.

TRANSPOSITION DU PROPIONATE DE PHENYL-2 PHENYLE

Introduire 4,780 grammes de tétrachlorure de titane dans une solution de 5,736 grammes d'ester dans 30 cm3. Maintenir le mélange pendant 24 heures à 20°C. Hydrolyser la masse. Extraire avec de l'éther, laver l'éther à neutralité puis l'évaporer sur un bain-marie. Le résidu est chromatographié sur silice PF 254 Merck selon le procédé décrit auparavant. On recueille les isomères ortho et para purs. Un prélèvement analytique réalisé juste avant l'extraction nous donne la teneur en chacun d'eux.

PHENYL-2 PROPIONYL-4 PHENOL : 21,7 %

F = 150° (litt. 147°5-8° (91))

dinitro-2,4 phénulhydrazone : F = 200°

PHENYL-2 PROPIONYL-6 PHENOL : 9,7 %

n_D^{20} = 1,6145

dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 207°

TABLEAU LIX

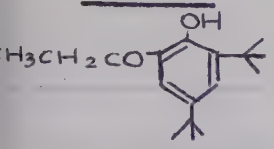
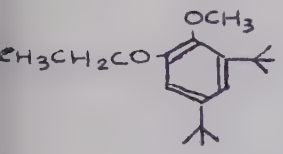
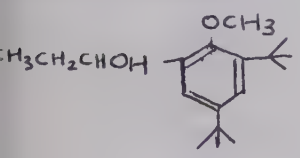
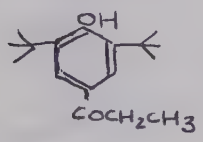
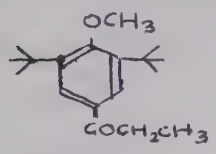
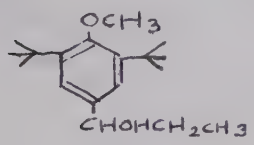
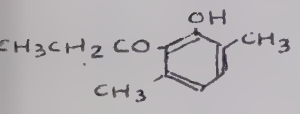
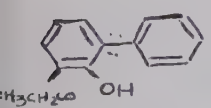
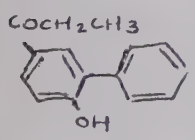
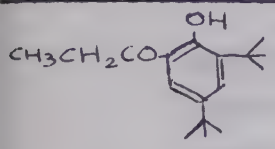
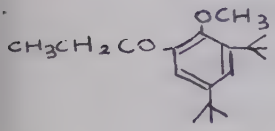
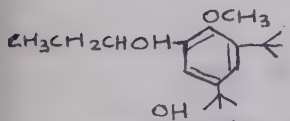
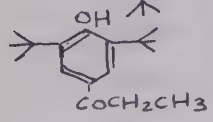
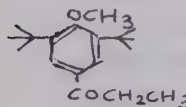
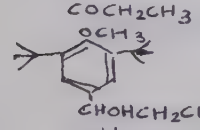
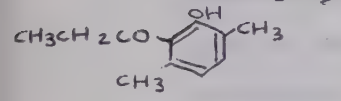
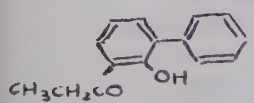
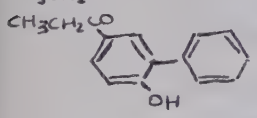
Composés	formule brute	Analyse %		
	$C_{17}H_{26}O_2$	Calc.% : C 77.82 Tr. : 78.1	H 9.99 10.1	
2,4-DNPH	$C_{23}H_{30}N_4O_5$	Calc.% : C 62.43 Tr. : 62.3	H 6.83 6.7	N 12.66 12.6
	$C_{18}H_{28}O_2$	Calc.% : C 78.21 Tr. : 78.2	H 10.21 10.2	
2,4-DNPH	$C_{24}H_{32}N_4O_5$	Calc.% : C 63.14 Tr. : 62.7	H 7.06 7.0	N 12.27 11.8
	$C_{18}H_{30}O_2$	Calc.% : C 77.65 Tr. : 77.4	H 10.86 10.8	
	$C_{17}H_{26}O_2$	Calc.% : C 77.82 Tr. : 77.8	H 9.99 9.8	
2,4-DNPH	$C_{23}H_{30}N_4O_5$	Calc.% : C 62.43 Tr. : 61.8	H 6.83 6.8	N 12.66 12.5
	$C_{18}H_{28}O_2$	Calc.% : C 78.21 Tr. : 77.8	H 10.21 10.0	
2,4-DNPH	$C_{24}H_{32}N_4O_5$	Calc.% : C 63.14 Tr. : 63.0	H 7.06 7.1	N 12.27 11.7
	$C_{18}H_{30}O_2$	Calc.% : C 77.65 Tr. : 77.8	H 10.86 10.7	
	$C_{11}H_{14}O_2$	Calc.% : C 74.08 Tr. : 74.0	H 8.09 7.6	
	$C_{15}H_{14}O_2$	Calc.% : C 79.62 Tr. : 80.0	H 6.23 6.2	
2,4-DNPH	$C_{21}H_{18}N_4O_5$	Calc.% : C 62.06 Tr. : 62.0	H 4.46 4.3	N 13.78 13.5
	$C_{15}H_{14}O_2$	Calc.% : C 79.62 Tr. : 78.8	H 6.23 6.2	
2;4-DNPH	$C_{21}H_{18}N_4O_5$	Calc.% : C 62.06 Tr. : 61.9	H 4.46 4.4	N 13.78 13.6

TABLEAU LX

Composés	Spectre UV (éthanol) λ max.nm (ε)	Spectre UV (cyclohexane) λ max.nm (ε)	Spectre IR (nombres d'onde en cm^{-1}) ν O-H	ν C=O	ν C-O
	26I (9500) 344 (3950)	260 (10000) 266 (9650) 345 (4500)	-	1635	-
	25I (4200) 295 (1600)	244 (4400) 29I (1450)	-	1690	1235
	27I (750) 277 (720)	27I (750) 278 (735)	3620	-	1230
	282 (I2600)	268 (13300)	3630	1680	-
	265 (11000)	260 (12200)	-	1685	1230
	27I (395) 278 (365)	27I (4I0) 278 (380)	3620	-	1225
	262 (3500) 341 (950)	264 (9000) 340 (3400)	-	1620	-
	240 (23300) 34I (5I50)	24I (25850) 345 (5950)	-	1640	-
	249 (24900) 280 (13050)	produit insoluble	-	1655	-

RESUME & CONCLUSION

Nous avons utilisé pour la première fois, semble-t-il, le nitrométhane comme solvant pour exécuter la transposition de FRIES. Ce dernier présente de nombreux avantages sur le nitrobenzène. Nous avons agalement réalisé une étude complète de la transposition de FRIES des esters de mono et de di-tert-butylphényles. Très peu de travaux avaient été effectués sur ces réactions.

Nous avons d'abord entrepris l'étude cinétique de la transposition du propionate de tert-butyl-2 phényle, en mettant en oeuvre de nombreux catalyseurs. L'étude des produits obtenus au cours de ces réactions nous a permis de classer ces catalyseurs en quatre groupes :

1°) - $TiCl_4$, $NbCl_5$ et $TaCl_5$ conduisent aux acylphénols attendus dans une transposition normale. On obtient le même résultat par irradiation d'une solution éthanolique de l'ester (254 nm).

2°) - $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $GaCl_3$ et $AlCl_3$ élaborent le tert-butyl-4 propionyl-2 phénol. Ce résultat s'explique par la migration du groupe tert-butyle sur l'ester de départ, et ceci, avant la transposition proprement dite. Le mécanisme est donné.

3°) - $SbCl_5$ et $ReCl_5$ sont des catalyseurs très énergiques. Ils ont permis d'isoler un composé nouveau dans la transposition du propionate de tert-butyl-2 phényle, le tert-butyl-2 di-propionyl-4,6 phénol. Rappelons que ce composé n'est pas obtenu par transposition de FRIES des mono cétoesters correspondants.

4)° - PCl_5, $SiCl_4$, BCl_3 et $HfCl_4$ sont des catalyseurs inactifs dans les conditions expérimentales utilisées.

La transposition des esters propioniques des di-tert-butylphénols possédant un groupe tert-butyle en ortho par rapport à l'hydroxyle nous a permis de généraliser la migration de ces groupes.

Les groupes tert-butyle en position 3 ou 4 par rapport à l'hydroxyle ne sont pas mobiles. On souligne également la grande stabilité du tert-butyl-3 propionyl-6 phénol et celle du tert-butyl-4 propionyl-2 phénol.

Nous avons placé les esters des crésols et des xylénols dans les mêmes conditions que les esters précédents. Nous n'avons pas constaté de migration de méthyle. Les réactions ont lieu avec de bons rendements et les acylphénols de ces deux séries présentent une excellente stabilité

dans le milieu. La transposition du propionate de diméthyl-2,5 phényle nous a permis de mettre en évidence la formation du diméthyl-2,5 propionyl-6 phénol, composé préparé pour la première fois. Celui-ci nous a permis de mieux comprendre la transformation du propionate de diméthyl-2,5 phényle, en présence de chlorure d'aluminium à 100°. Il constitue une étape intermédiaire avant l'obtention du diméthyl-2,4 propionyl-6 phénol. Ceci est donné en détail dans la partie " Mécanismes ".

Parallèlement à cette étude, nous avons apporté des éléments nouveaux en faveur d'un mécanisme intermoléculaire. Reprenant une expérience de BALTZLY qui introduit le phényl-2 phénol dans la transposition de l'ester de l'ortho-crésol, nous avons effectué l'expérience inverse. Nous plaçons l'ortho-crésol dans la transposition du propionate de phényl-2 phényle. Ces deux réactions conduisent aux mêmes résultats, c'est-à-dire surtout à la formation du méthyl-2 propionyl-4 phénol. On constate que le carbocation formé par clivage de l'ester sous l'action des acides de Lewis, se fixe surtout sur le petit substrat. Ceci nous permet d'affirmer que la réaction de FRIES se déroule selon un processus intermoléculaire.

L'étude des spectres UV et IR des cétones-phénols a été mise à profit pour la détermination des produits obtenus. Nous avons utilisé abondamment la chromatographie en couche mince pour la résolution analytique des mélanges obtenus, ainsi que la chromatographie en phase vapeur. Un certain nombre de produits nouveaux ont été préparés. Nous avons complété d'abord les séries d'acylphénols qu'il était possible d'obtenir dans la transposition de FRIES des propionates de mono et de di-tert-butylphénols. La préparation des dérivés caractéristiques nous a permis d'élaborer des substances nouvelles ; dérivés bromés, éthers méthyliques, dinitro-2,4 phénylhydrazones. Dans la série des dinitro-2,4 phénylhydrazones, les paraacylanisoles possédant un groupe tert-butyle en ortho par rapport au groupe $-OCH_3$ et un atome H ou Br dans l'autre position ortho à celui-ci, donnent les couples d'isomères SYN et ANTI. Une étude RMN détaillée nous a permis de définir les divers isomères isolés. Nous avons étudié aussi l'action des hydrures métalliques sur le groupe $\rangle C{=}O$ des acylanisoles.

Nous donnons ci-après la liste d'un certain nombre de produits qui semblent être nouveaux et qui furent préparés et décrits au cours de ce travail.

esters

propionate de tert-butyl-2 phényle
propionate de tert-butyl-3 phényle
propionate de tert-butyl-4 phényle
propionate de bromo-2 tert-butyl-4 phényle
propionate de di-tert-butyl-2,4 phényle
propionate de di-tert-butyl-2,5 phényle
propionate de di-tert-butyl-2,6 phényle
propionate de di-tert-butyl-3,5 phényle
propionate de tri-tert-butyl-2,4,6 phényle
propionate de propionyl-4 phényle
propionate de tert-butyl-2 propionyl-4 phényle
propionate de tert-butyl-4 propionyl-2 phényle

acylphénols

tert-butyl-2 propionyl-4 phénol
tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 phénol
tert-butyl-2 propionyl-6 phénol
tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 phénol
tert-butyl-2 di-propionyl-4,6 phénol
tert-butyl-3 propionyl-6 phénol
tert-butyl-3 bromo-4 propionyl-6 phénol
tert-butyl-4 propionyl-2 phénol
tert-butyl-4 bromo-2 propionyl-6 phénol
di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 phénol
di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 phénol
di-méthyl-2,5 propionyl-6 phénol

acylanisoles

tert-butyl-2 propionyl-4 anisole
tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 anisole
tert-butyl-2 propionyl-6 anisole
tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 anisole
tert-butyl-3 propionyl-6 anisole
tert-butyl-3 bromo-4 propionyl-6 anisole
tert-butyl-4 propionyl-2 anisole
tert-butyl-4 bromo-2 propionyl-6 anisole
di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 anisole
di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 anisole

dinitro-2,4 phénylhydrazones

tert-butyl-2 propionyl-4 phénol
tert-butyl-2 propionyl-4 anisole SYN & ANTI
tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 phénol
tert-butyl-2 bromo-6 propionyl-4 anisole SYN & ANTI
tert-butyl-2 propionyl-6 phénol
tert-butyl-2 propionyl-6 anisole
tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 phénol
tert-butyl-2 bromo-4 propionyl-6 anisole
tert-butyl-2 di-propionyl-4,6 phénol (MONO, sur le C=O para)
tert-butyl-3 propionyl-6 phénol
tert-butyl-3 propionyl-6 anisole
tert-butyl-3 bromo-4 propionyl-6 phénol
tert-butyl-3 bromo-4 propionyl-6 anisole
tert-butyl-4 propionyl-2 phénol
tert-butyl-4 propionyl-2 anisole
tert-butyl-4 bromo-2 propionyl-6 phénol
tert-butyl-4 bromo-2 propionyl-6 anisole
di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 phénol
di-tert-butyl-2,4 propionyl-6 anisole
di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 phénol
di-tert-butyl-2,6 propionyl-4 anisole
phényl-2 propionyl-4 phénol
phényl-2 propionyl-6 phénol

alcools secondaires

tert-butyl-2 (hydroxy-1 propyl)-4 anisole)
tert-butyl-2 bromo-6 (hydroxy-1 propyl)-4 anisole
tert-butyl-2 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole
tert-butyl-2 bromo-4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole
tert-butyl-3 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole
tert-butyl-3 bromo-4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole
tert-butyl-4 (hydroxy-1 propyl)-2 anisole
tert-butyl-4 bromo-2 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole
di-tert-butyl-2,4 (hydroxy-1 propyl)-6 anisole
di-tert-butyl-2,6 (hydroxy-1 propyl)-4 anisole

BIBLIOGRAPHIE

1 - O. DÖBNER, Ann., I88I, 2IO, 249

2 - M.BIALOBREZESKI et N.NENCKI, Ber., I897, 30, I776

3 - GERM.PAT. I897, 95, 90I; FRDL. I90I, 5, I43

4 - J.F.EYKMANN, Chem.Weekblad, 1904, 1, 453

5 - a) K.FRIES et G.FINCK, Ber. I908, 4I, 427I; b) K.FRIES et W.PFAFFENDORF, Ber. I9IO, 43, 2I2

6 - A.H.BLATT, a) Chem.Rev., I940, 27, 4I3; b) Organic Reactions, I942, I, 342

7 - a) Y.OGATA, Chem.Rev.Japan, I943, 9, 199; b) Y.OGATA et H. TABUCHI, Tetrahedron, 1964, 20, I66I

8 - A.GERECS, Friedel-Crafts and Related Reactions, George A.Olah, Interscience Publishers, 1964, 3 (1) 499

9 - D.BELLUS, K.SCHAFFNER et J.HOIGNE, Helv.Chim.Acta., I968, 5I (8) I980

10 - THOMAS, Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry, American Chemical Society, Monograph Series, n°87, p.696, Reinhold Publishing Corporation, New-York, I94I

11 - D.B.BRUCE, A.J.S.SORRIE et R.H.THOMSON, J.Chem.Soc., 1953, 2403

12 - J.d'ANS et H.ZIMMER, Chem.Ber., 1952, 85, 585

13 - L.SCHMERLING, US 2, 646, 452, July 2I, I953

14 - TOPCHIEV, ZAVGORODNI et PAUSHKIN, Boron fluoride and its compounds as catalyst in organic chemistry, Pergamon Press, 1959

15 - CULLINANE, LLOYD et TUDBALL, J.Chem.Soc., I954, 3894

16 - F.KRAUSZ et R.MARTIN, C.R.Acad.Sci., 1963, 256, 5594

17 - DAVIES, CREA, NORRIS et RAMAGE, J.Chem.Soc., 1950, 32II

18 - O.DANN et G.MYLIUS, Ann., 1954, 587, 1

19 - H.R.SNYDER et C.T.ELSTON, J.Amer.Chem.Soc., 1956, 77, 364

20 - P.D.GARDNER, J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, 4674

21 - a) K.NAKAZAWA et S.MASTUURA, J.Pharm.Soc.Japan, 1954, 74, 69 ; b) K.NAKAZAWA, J.Pharm.Soc.Japan, 1954, 74, 836; c) K.NAKAZAWA et T.TSUBOUCHI, J.Pharm.Soc.Japan, I954, 74 - 1256

22 - US Pat. 2,763,69I (1957); CA 5I, 879I (I957)

23 - R.B.THOMPSON, US 2, 483, 566, oct.4, I949 ; CA I950, I539

24 - H.KOBSA, J.Org.Chem., I962, 27, 2293

25 - TAUB, KUO, SLATES et WENDLER, Tetrahedron, I963, I9 (1) 1

26 - J.C.ANDERSON et C.B.REESE, a) Proc.Chem.Soc., 1960, 2I7; b) J.Chem.Soc., 1963, I78I

27 - J.J.MATTICE - NASA Accession n° N65 - 27794 Rept n° AD 6IO403, 43 pp I964, sci.Tech. Aerospace Rept. 1965, 3 (16) 2677

28 - G.M.COPPINGER et E.R.BELL, J.Phys.Chem., 1966, 70 (11) 3479

29 - H.OBARA et H.TAKAHASHI, Bull.Chem.Soc.Japan, I967, 40 (4) IOI2

30 - D.A.PLANK, Tetrahedron Letters, I968, 52, 5423; I969, 50, 4365

3I - C.D.PAUDE, B.N.TRIPATHI et N.VENKATARAMAN, Indian J.Chem., I968, 6 (9) 542

32 - V.K.BHATIA et J.KAGAN, Chem.Ind (London) 1970, 37, I203

33 - J.L.STRATENUS et E.HAVINGA, Rec.Trav.Chim., 1966, 85, 434

34 - a) M.Th.LE GOFF et M.R.BEUGELMANS, Tetrahedron Letters, 1970, 16, 1355; b) R.BEUGELMANS, M.Th.LEGOFF et H.COMPAIGNON DE MARCHEVILLE, C.R.Acad. Sci., 1969, 269, 1309

35 - M.R.SANDNER et D.J.TRECKER, J.Amer.Chem.Soc., 1967, 89, 5725

36 - H.SHIZUKA, M.KATO, T.OCHIAI, K.MATSUI et T.MORITA, Bull.Chem.soc.Japan, 1970, 43 (1) 67

37 - a) R.A.FINNEGAN et A.W.HAGEN, Tetrahedron Lett., 1963, 6, 365; b) R.A.FINNEGAN et J.J.MATTICE, Tetrahedron, 1965, 2I, IOI5 ; c) R.A.FINNEGAN et D.KNUTSON, Chem.Ind. (London) 1965, I837; J.Amer. Chem.Soc., I967, 89 (8) I970

38 - a) D.BELLUS, P.HRDLOVIC et P.SLAMA, Collection Czechoslov.Chem.Commun 1968, 33, 2646; b) P.SLAMA, D.BELLUS et P.HRDLOVIC, Collection Czechoslov Chem.Commun., I968, 33, 3752

39 - a) J.S.BRADSHAW, E.L.LOVERIDGE et L.WHITE, J.Org.Chem., I968, 33, 4I27 ; b) J.S.BRADSHAW, R.D.KNUDSEN et E.L.LOVERIDGE, J.Org.Chem., 1970, 36, 1219

40 - K.W.ROSENMUND et D.SCHNURR, Ann., I928, 460, 56

4I - COULTHARD, MARSHALL et PYMAN, J.Chem.Soc., I930, 280

42 - CULLINANE et EDWARDS, J.Chem.Soc., I957, 30I6

43 - a) R.MARTIN et J.M.BETOUX, C.R.Acad.Sci., I969, 269, I57I; I970, 270, I243; b) R.MARTIN, J.M.BETOUX et G.COTON, C.R.Acad.Sci., I970, 27I, 760

44 - R.MARTIN, Thèse Ingénieur CNAM, Paris I96I; Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris I964

45 - a) NIEDERL et WEISS, J.Amer.Chem.Soc., I948, 70, 2894; b) NIEDERL, SICONOLFI, BLOOM et Van METER, J.Amer. Chem.Soc., I948, 70, 508 ; c) WEISS et NIEDERL, J.Amer.Chem.Soc., I949, 7I, 2647

46 - F.KRAUSZ et R.MARTIN, C.R.Acad.Sci., I963, 257, 693

47 - a) AUWERS, BUNDESMANN et WIENERS, Ann. I926, 447, I62; b) AUWERS et MAUSS, Ann., I928, 460, 240; Ber., I928, 6I, I495; c) AUWERS et JANSSEN, Ann., I930, 483, 44

48 - G.BADDELEY, J.Chem.soc., I943, 273 et 527; I944, 232; I950, 994

49 - R.BALTZLY, W.S.IDE et A.P.PHILLIPS, J.Amer.Chem.Soc.,I955, 77, 2522

50 - E.S.GOULD, Mechanism and Structure in organic chemistry, Holt, Rinehart et Winston, New-York, 1962

5I - S.SKRAUP et K.POLLER, Ber., 1924, 57, 2033

52 - V.AUWERS et W.MAUSS, Ann., I928, 464, 293

53 - a) F.KRAUSZ et R.MARTIN, Bull.Soc.Chim., I965, 2I92 ; b) F.KRAUSZ, R.MARTIN et J.P.GAVARD, Bull.Soc.Chim., I966, 640 ; c) R.MARTIN, Bull. Soc.Chim., I968, I503 ; d) R.MARTIN et J.M.BETOUX, Bull.Soc.Chim., I969, 2079.

54 - BALTZLY et PHILLIPS, J.Amer.Chem.Soc., I948, 70, I9I

55 - HAUSER et MAN, J.Org.Chem., I952, I7, 390

56 - J.D.ROBERTS et M.C.CASERIO, Chimie Organique Moderne, Ediscience, I968

57 - FARINHOLT, HARDEN et TWISS, J.Amer.Chem.Soc., I933, 55, 3383

58 - R.ROYER et L.RENE, Bull.Soc.Chim., I970, 10, 3607

59 - a) D.E.PEARSON, H.W.POPE, W.W.HARGROVE et W.E.STAMPER, J.Org.Chem., I958, 23, I4I2 ; b) D.E.PEARSON, W.E.STAMPER et B.R.SUTHERS, J.Org.Chem., I963, 28, 3I47

60 - G.G.JOSHI et N.M.SHAH, J.Indian.Chem.Soc., I952, 29, 225

6I - J.MATHIEU et A.ALLAIS, Principes de synthèse Organique, Masson, 1957, p. I48

62 - T.SZELL et A.BAJUSZ, Acta Physica et Chimica (Acta Universitatis Szegediensis) I956, 2 (1-4) 137

63 - J.STRATING, L.THIJS et B.ZWANENBURG, Rec.Trav.Chim., I966, 85, 29I

64 - H.BURKETT, W.M.SCHUBERT, F.SCHULTZ, R.B.MURPHY et R.TALBOTT, J.Amer.Chem. Soc., I959, 8I, 3923

65 - G.H.WHELAND, Advanced Organic Chemistry, 3ème édition, Wiley, I960

66 - M.JULIA, Mécanismes électroniques en chimie organique, I963, Gauthier-Villars, 2ème édition

67 - G.T.BOTTGER, A.P.YERINGTON et S.I.GERTLER, U.S.Bur.Entomol.and Plant Quarantine E-859, 3I pp, I953

68 - a) M.L.BENDER, R.L.Van ETTEN, G.A.CLOWES et J.F.SEBASTIAN, J.Amer.Chem. Soc.I966, 88 (10) 23I8; b) M.L.BENDER, R.L.Van ETTEN et G.A.CLOWES, J.Amer.Chem.Soc., I966, 88 (10) 23I9; c) R.L.Van ETTEN, J.F.SEBASTIAN, G.A.CLOWES et M.L.BENDER, J.Amer.Chem.Soc., 1967, 89 (13) 3242; d) R.L.Van ETTEN, G.A.CLOWES, J.F.SEBASTIAN et M.L.BENDER, J.Amer.Chem.Soc., 1967, 89 (13) 3253; e) M.L.BENDER, Trans. 1967, 29 (3) 30I

69 - Y.SHINAGAWA, A.INONE et T.BAN, Kaguku, 1959, 29, 659

70 - L.A.MOUNTER et V.P.WHITTAKER, Biochem.J., I953, 54, 55I

7I - A.B.SEN et A.K.S.GUPTA, J.Indian.Chem.Soc., I956, 33, 437

72 - S.S.TIWARI et B.N.TRIPATHI, J.Indian Chem.Soc., I954, 3I, 79I; I954, 3I, 84I; I956, 33, 4I

73 - G.CHARLOT et B.TREMILLON, Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier-Villars, Paris I963

74 - V.PLICHON, Bull.Soc.Chim., 1967, 7, 2382

75 - J.C.MARCHON et J.BADOZ-LAMBLING, Bull.Soc.Chim., 1967, 12, 4660

76 - J.TIMMERMANS, A.M.PIETTE et R.PHILIPPE, Bull.Soc.Chim.Belges, 1955,64,5

77 - W.L.DRIESSEN et W.L.GROENEVELD, Rec.Trav.Chim., 1969, 88, 491

78 - P.A.D.de MAINE et E.KOUBEK, J.Inorg.Nucl.Chem., 1959, 11, 329

79 - THE MERCK INDEX, 7ème édition, 1960

80 - TENAS BUIXO EUDALDO, Span 339,355 OI May 1968, Appl.I5 Apr.I967, 5 pp.

81 - a) A.B.Vol-EPSHTEIN et I.N.DOBRUSHKINA (USSR) Tr.Inst.Goryuch.Iskop. Moscow, 1968, 24 (1) 176; b) A.B. Vol-EPSHTEIN et M.K.JULIN, Novye Sposoby Poluch Khim.Prod.Osu.Goryuch Iskop., Akad. Nauk SSSR, Inst. Goryuch Iskop 1966, 97

82 - A.P.BOLTON, M.A.LANEWALA et P.E.PICKERT, J.Org.Chem., 1968, 33 (9) 34I5

83 - R.H.ROSENWALD, J.Amer.Chem.Soc., I952, 74, 4602

84 - J.M.A.BAAS et B.M.WEPSTER, Rec.Trav.Chim., 1967, 86 (1) 69

85 - R.DELABY et S.SABETAY, Bull.Soc.Chim., 1935, 2, 1716

86 - R.SHRINER, Y.FUSON et D.CURTIN, The Systematic Identification Of Organic Compounds, Wiley, 1956

87 - G.J.KARABATSOS et R.A.TALLER, J.Amer.Chem.Soc., 1963, 85, 3624

88 - J.BUZON, N.GUICHARD, J.LEBBE, A.PREVOST, J.SERPINET et J.TRANCHANT, Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson, 1968, 197

89 - E.RODER, E.MUTSCHER et H.ROCHELMEYER, Arch.Pharm.,Berl., 1968,30I (8) 624

90 - N.V.PORTNYKH, A.A.VOLODD'KIN et V.V.ERSHOV, Izv.Akad.Nauk. SSSR, ser Khim 1966, (12) 2243

91 - a) HARRIS et CHRISTIANSEN, J.Amer.Pharm.Assoc., 1934, 23, 530 ; b) HARRIS, S. et J.J.PIERCE, J.Amer.Chem.Soc., 1940, 62, 2223

92 - BROWN et BRADY, J.Amer.Chem.Soc., 1949, 7I, 3573

93 - KENNER, POLANYI et SZEYO, Nature, 1935, 135, 267

94 - GEORGE A.OLAH, Friedel-Crafts and Related Reactions, Interscience Publishers, 1964, Vol. II, part.II

95 - GEORGE A.OLAH et Paul Von R.SCHLEYER, Carboniums Ions, Wiley-Interscience, 1970, Vol.II

96 - J.A.DONNELLY et J.J.MURPHY, J.Chem.Soc., 1970, 2596

97 - R.MARTIN et J.M.BETOUX, Bull.Soc.Chim., 1971, 3648

98 - C.PERRIN et R.MARTIN, Chimie analytique, à paraître

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . Doctorat ès Sciences . . . . . .
THESE DE : . . . Sciences Physiques . . . . . .

NOM : Monsieur MARTIN . . . . . .
Prénoms : . . Robert . . . . . .
né le 4 Janvier 19 28 à . . . Pantin . . . . . Dépt : . Seine

1ère THESE : Etude sur la réaction de Fries . . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .
. . . . . .
. . . . . .
. . . . . .

ACADÉMIE DE PARIS — UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé
PARIS, le . 12 Avril 1972
Le Président
de l'Université de PARIS VI

A. HERPIN

Sc.3e c. 71-14

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5e

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT :	Doctorat ès Sciences
THESE DE :	Sciences Physiques

NOM : Monsieur KAPZYN

Prénoms : Robert

né le 4 Janvier 1929 à Paris Dépt : Seine

1ère THESE : Etude sur la rédaction des Prêts

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

Vu et Approuvé

PARIS, le 12 Avril 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A. DERVAUX

ACADEMIE DE PARIS
UNIVERSITE PARIS VI